

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

**FACULTAD DE INGENIERÍA GEOLÓGICA, MINERA,
METALÚRGICA Y GEOGRÁFICA**

UNIDAD DE POSGRADO

**Conversión de los aceites residuales de la industria de
alimentos en biodiesel**

TESIS

Para optar el Grado Académico de Doctor en Ciencias
Ambientales

AUTOR

Herminia del Rosario SANAGUANO SALGUERO

ASESOR

Carlos Francisco CABRERA CARRANZA

Lima – Perú

2018



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
(Universidad del Perú, DECANA DE AMÉRICA)
FACULTAD DE INGENIERÍA GEOLÓGICA, MINERA, METALÚRGICA Y GEOGRÁFICA

UNIDAD DE POSGRADO

«Año del Diálogo y la Reconciliación Nacional»

ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS

SUSTENTACIÓN PÚBLICA



En la Universidad Nacional Mayor de San Marcos-Lima, a los dieciséis días del mes de febrero del 2018, siendo las 14:00 horas, se reúnen los suscritos miembros del JURADO EXAMINADOR DE TESIS, nombrado mediante Dictamen N.º 014/UPG-FIGMMG/2018 del 17 de enero del 2018, con la finalidad de evaluar la sustentación oral de la siguiente tesis:

TÍTULO

«CONVERSIÓN DE LOS ACEITES RESIDUALES DE LA INDUSTRIA DE ALIMENTOS EN BIODIESEL»

Que, presenta la Mag. **HERMINIA DEL ROSARIO SANAGUANO SALGUERO**, para optar el **GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS AMBIENTALES**.

El secretario del Jurado Examinador de la Tesis, analiza el expediente 05622-FIGMMG-2013 del 25 de julio del 2013, en el marco legal y Estatutario de la Ley Universitaria, acreditando que tiene todos los documentos y cumplió con las etapas del trámite según el «Reglamento de los Estudios de Maestría».

Luego de la Sustentación de la Tesis, los miembros del Jurado Examinador procedieron a aplicar la escala descrita en el Art. 61 del precitado Reglamento, correspondiéndole al graduando la siguiente calificación:

BUENO (16)

Habiendo sido aprobada la sustentación de la Tesis, el Presidente recomienda a la Facultad se le otorgue el **GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS AMBIENTALES** a la Mag. **HERMINIA DEL ROSARIO SANAGUANO SALGUERO**.

Siendo las 15:00 horas, se dio por concluido al acto académico

DRA. SILVIA DEL PILAR IGLESIAS LEÓN
Presidente

DR. RAYMUNDO ERAZO ERAZO
Secretario

DR. EDUARDO RONALD ESPINOZA FARFÁN
Miembro

DR. HUGO ÍTALO ROMERO BONILLA
Miembro

DR. CARLOS FRANCISCO CABRERA CARRANZA
Asesor

DEDICATORIA

A la memoria de mis padres Lucio Sanaguano G. y Carmen Salguero A.

Con amor y cariño a mis hijos Fausto, Fernanda y Mateo Sánchez Sanaguano, a mi esposo Luis Fernando Sánchez, a mis hermanas y hermanos y de manera especial a Fausto Sanaguano, por el apoyo y esfuerzo compartido en la culminación de este trabajo.

AGRADECIMIENTO

Mi agradecimiento especial a la Universidad Nacional Mayor San Marcos (UNMSM) por admitirme al Doctorado en Ciencias Ambientales.

A la Universidad Estatal de Bolívar, por brindarle la oportunidad de alcanzar la meta propuesta.

Al Dr. Carlos Francisco Cabrera Carranza asesor de tesis que ha sido el apoyo fundamental en el desarrollo y culminación de esta investigación.

A los señores del Jurado Informante Dr. Raymundo Erazo Erazo Presidente y Hugo Italo Romero Bonilla Miembro, quienes realizaron las correcciones y aportes muy valiosos en este trabajo de investigación.

INDICE GENERAL

DEDICATORIA	iii
AGRADECIMIENTO	iv
CAPITULO 1: INTRODUCCION.....	1
1.1 Situación Problemática	4
1.2 Formulación del problema	7
1.2.1 General.....	7
1.2.2 Específicos	7
1.3 Justificación de la Investigación	8
1.4 Justificación práctica	9
1.5 Objetivos	10
1.5.1 Objetivo General	10
1.5.2 Objetivos Específicos.....	10
1.6 Hipótesis general.....	11
1.7 Hipótesis específicas	11
CAPITULO 2: MARCO TEORICO	13
2.1. Marco Filosófico	13
2.2. Marco Legal	16
2.2.1. Ley de Gestión Ambiental	17
2.2.1.1. Ámbito y principios de la Ley.	17
2.2.1.2. De la prevención y control de la contaminación del aire.	17
2.2.1.3. De la prevención y control de la contaminación de las aguas.	18
2.2.1.4. De la prevención y control de la contaminación de los suelos.	18
2.3. Antecedentes de Investigación	19
2.4. Bases Teóricas	23
2.4.1. Biodiesel	23
2.4.2. Producción de Biodiesel	23
2.4.2.1. Uso directo y mezclas de aceites vegetales.	23
2.4.2.2. Micro emulsión de aceites vegetales.	24
2.4.2.3. Pirolisis de aceites vegetales.	24
2.4.2.4. Transesterificación de aceites.	25
2.4.2.5. Producción catalítica de biodiesel.	26
2.4.2.6. Catálisis ácida.	27

2.4.2.7. Catálisis con lipasas.....	27
2.4.2.8. Catálisis heterogénea.....	27
2.4.2.9. Catálisis alcalina.....	27
2.4.2.10. Catálisis supercrítica.....	29
2.4.2.11. Catálisis sub crítico.....	30
2.4.3. Materias Primas para la producción de biodiesel.....	30
2.4.3.1. Aceite de fritura.....	33
2.4.3.2. Alcohol.....	34
2.5. Obtención de biodiesel por transesterificación por el método sub crítico.....	34
2.6. Biodiesel como Combustible.....	35
2.6.1. Beneficios del biodiesel.....	37
2.6.2. Propiedades y Composición Elemental del Biodiesel.....	38
2.6.3. Ventajas y desventajas del biodiesel.....	39
2.6.4. Desempeño ambiental del Biodiesel.....	39
2.6.5. Espectroscopia Infrarroja.....	40
2.6.6. Cromatografía de gases.....	41
2.6.6.1. Gas portador.....	41
2.6.6.2. Detectores de ionización de llama.....	41
2.7. Cinética Química.....	42
2.7.1. Cinética de las reacciones homogéneas.....	43
2.7.2. Velocidad de Reacción.....	43
2.8. Ecuación de diseño de reactores.....	46
2.8.1. Reactor discontinuo ideal (reactor batch).....	48
2.9. Sostenible.....	50
2.10. Contaminación del aire.....	51
2.11. Tratamiento de aguas residuales de la producción de biodiesel.....	53
2.11.1. Caracterización del agua residual.....	54
2.11.2. Tratamiento físico.....	55
2.11.3. Tratamiento Químico.....	56
2.11.4. Tratamientos Físico Químicos.....	57
2.11.5. Tratamientos Biológicos.....	57
2.12. Marco Conceptual.....	59
CAPITULO 3: METODOLOGIA.....	63
3.1. Análisis físico químico de los aceites.....	63

3.1.1.	Filtración en caliente	63
3.1.2.	Caracterización del aceite de fritura usado	64
3.1.3.	Densidad del aceite de fritura usado	65
3.1.4.	Acidez del aceite de fritura usado.....	66
3.1.5.	Humedad o pérdida por calentamiento.....	68
3.1.6.	Índice de refracción.....	70
3.2.	Determinación de las variables de estudio para la transesterificación en condiciones de metanol sub crítico.	71
3.2.1.	Descripción y consideraciones de la operación del reactor experimental usado. ...	72
3.2.2.	Etapas del proceso para la obtención de biodiesel por transesterificación de aceite de fritura usado.....	75
	3.2.2.1. Purificación o refinado del biodiesel.	77
	3.2.2.2. Decantación.	77
	3.2.2.3. Lavado y secado del biodiesel.	78
3.3.	Caracterización físico del biodiesel	78
3.3.1.	Densidad del biodiesel	79
3.3.2.	Viscosidad cinemática	81
3.3.3.	Determinación del Punto de Inflamación	83
3.3.4.	Caracterización química del biodiesel.....	83
	3.3.4.1. Determinación del índice de cetano.	83
	3.3.4.2. Corrosión a la lámina de cobre.	84
	3.3.4.3. Espectroscopia Infrarroja IR.	85
	3.3.4.4. Cromatografía de gases del biodiesel.	85
3.4.	Determinación del modelo cinético de la reacción del biodiesel obtenido en condiciones de metanol sub crítico.	87
3.5.	Determinación de la cantidad de gases emitidos por la combustión del biodiesel y el diésel de petróleo.....	91
	CAPITULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	93
4.1.	Caracterización Física de los aceites de fritura	93
4.1.1.	Análisis, Interpretación y discusión de resultados de la Densidad del aceite de fritura93	
4.1.2.	Análisis e Interpretación del Índice de acidez del aceite de fritura	94
4.1.3.	Análisis e Interpretación y discusión de la Humedad del aceite de fritura.....	95
4.1.4.	Análisis e Interpretación y discusión del índice de refracción del aceite de fritura. 96	
4.2.	Análisis e Interpretación y discusión de resultados del Biodiesel obtenido en condiciones sub críticas.	97

4.2.1.	Análisis, Interpretación y discusión sobre la glicerina que se obtuvo como producto de la reacción	99
4.2.1.1.	Análisis de varianza con respecto al volumen de glicerina.....	100
4.2.1.2.	Comparación de medias con respecto a los factores de estudio en el volumen de glicerina.....	101
4.2.1.3.	Análisis de medias para las interacciones de variables en la formación de glicerina.	103
4.2.1.4.	Comparación de medias para los tratamientos en el volumen de glicerina.	105
4.2.2.	Análisis, Interpretación y discusión sobre densidad del biodiesel.....	105
4.2.2.1.	Análisis de Varianza con respecto a la densidad del biodiesel.....	106
4.2.2.2.	Comparación de medias con respecto a los factores de estudio en la densidad del biodiesel.	107
4.2.2.3.	Análisis de medias para las interacciones en la densidad del biodiesel obtenido.	108
4.2.2.4.	Comparación de medias para los tratamientos en la densidad del biodiesel.	110
4.2.3.	Análisis, Interpretación y discusión sobre el rendimiento del biodiesel	111
4.2.3.1.	Análisis de Varianza con respecto al rendimiento del biodiesel obtenido	111
4.2.3.2.	Comparación de medias con respecto a los factores de estudio en el rendimiento del biodiesel.....	113
4.2.4.	Análisis e interpretación de la variable Concentración del Catalizador	114
4.2.5.	Temperaturas de reacción	114
4.2.6.	Análisis de medias para las interacciones en el rendimiento del biodiesel obtenido.....	115
4.2.6.1.	Comparación de medias para los tratamientos en el rendimiento del biodiesel obtenido.	117
4.3.	Análisis, interpretación y discusión de las propiedades fisicoquímicos del biodiesel.....	120
4.3.1.	Punto de Inflamación, índice de cetano, densidad y viscosidad.....	120
4.3.2.	Corrosión a la lámina de cobre	122
4.3.3.	Análisis e interpretación de la Espectroscopia Infrarrojo del biodiesel.....	122
4.3.4.	Análisis e Interpretación de la cromatografía del biodiesel	125
4.4.	Pruebas de Hipótesis.....	126
4.5.	Determinación de la velocidad de reacción de la obtención de biodiesel en condiciones de metanol sub crítico.	129

4.5.1.	Consideraciones de partida:	129
4.5.2.	Determinación de la velocidad de reacción:.....	132
4.5.3.	Validación del modelo cinético:.....	138
4.5.4.	Importancia del modelo cinético:	141
4.5.5.	Ventajas del método de transesterificación en condiciones de metanol sub crítico.....	142
4.6	Análisis y discusión de los resultados de los gases obtenidos de la combustión de biodiesel y el diésel comercial.....	143
CONCLUSIONES.....		146
RECOMENDACIONES.....		148
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS		149
APÉNDICES		158
Apéndice 1. Parámetros cinéticos obtenidos para la reacción a 160 °C, a partir de los datos generados por el modelo matemático.....		158
Apéndice 2. Parámetros cinéticos obtenidos para la reacción a 180 °C, a partir de los datos generados por el modelo matemático.....		159
Apéndice 3. Parámetros cinéticos obtenidos para la reacción a 200 °C, a partir de los datos generados por el modelo matemático.....		160
ANEXOS		161

LISTA DE CUADROS

Cuadro 1. Operacionalización de las Variables.	12
Cuadro 2. Experiencias realizadas por diferentes autores por el método de catálisis homogénea para obtener biodiesel.	28
Cuadro 3. Perfil de ácidos grasos de los aceites vegetales convencionales.	31
Cuadro 4. Experiencias realizadas para obtener el biodiesel en condiciones sub crítica y supercríticas.	35
Cuadro 5. Normas ASTM de cantidades máximas permitidas en el diésel y biodiesel.	36
Cuadro 6. Principales beneficios del biodiesel	37
Cuadro 7. Composición elemental y compuestos en el biodiesel y diésel fósil	38
Cuadro 8. Valores típicos de los principales contaminantes de las aguas residuales	54
Cuadro 9. Especificación del aceite comestible de palma NTE INEN 2421	64
Cuadro 10. Diseño Experimental para obtener biodiesel en condiciones de metanol sub critico a partir de aceites de fritura usado.	72
Cuadro 11. Especificaciones del generador eléctrico Kubota.	91
Cuadro 12. Densidad de tres muestras de aceite de fritura usado	94
Cuadro 13. Datos de acidez del aceite de fritura.	94
Cuadro 14. Análisis de humedad del aceite de fritura usado.	95
Cuadro 15. Índice de refracción del aceite de fritura	96
Cuadro 16. Resultados del biodiesel obtenido en condiciones de metanol sub crítico	98
Cuadro 17. Análisis de la Varianza (SC tipo III) para el volumen de glicerina	100
Cuadro 18. Comparación de medias según la prueba de Tukey para la relación molar	101
Cuadro 19. Comparación de medias según la prueba de Tukey para la concentración del catalizador	102
Cuadro 20. Comparación de medias según la prueba de Tukey para la concentración del catalizador	102
Cuadro 21. Comparación de medias según la prueba de Tukey para la interacción doble A*B	103

Cuadro 22. Comparación de medias según la prueba de Tukey para la interacción doble A*C	104
Cuadro 23. Comparación de medias según la prueba de Tukey para la interacción doble B*C	104
Cuadro 24. Análisis de la varianza (SC tipo III) para la densidad del biodiesel obtenido	106
Cuadro 25. Comparación de medias según la prueba de Tukey para la relación molar	107
Cuadro 26. Comparación de medias según la prueba de Tukey para la concentración del catalizador	107
Cuadro 27. Comparación de medias según la prueba de Tukey para la densidad	108
Cuadro 28. Comparación de medias según la prueba de Tukey para la interacción doble A*B	109
Cuadro 29. Comparación de medias según la prueba de Tukey para la interacción doble A*C	109
Cuadro 30. Comparación de medias según la prueba de Tukey para la interacción doble B*C	110
Cuadro 31. Análisis de la Varianza (SC tipo III) para el rendimiento del biodiesel obtenido	112
Cuadro 32. Comparación de medias según la prueba de Tukey para la relación molar	113
Cuadro 33. Comparación de medias según la prueba de Tukey para la concentración del catalizador	114
Cuadro 34. Comparación de medias según la prueba de Tukey para la concentración del catalizador	114
Cuadro 35. Comparación de medias según la prueba de Tukey para la interacción doble A*B	115
Cuadro 36. Comparación de medias según la prueba de Tukey para la interacción doble A*C	116
Cuadro 37. Comparación de medias según la prueba de Tukey para la interacción doble B*C	117
Cuadro 38. Análisis físico químico de biodiesel obtenido a temperatura sub crítica	120

Cuadro 39. Corrosión a la lámina de cobre del biodiesel en condiciones sub críticas	122
Cuadro 40. Datos del cromatograma del biodiesel en metanol sub crítico	125
Cuadro 41. Análisis de la Varianza (SC tipo III) para el valor de probabilidad	127
Cuadro 42. Comparación de medias de los tratamientos para comprobación de hipótesis	128
Cuadro 43. Datos iniciales para la determinación de la velocidad de reacción de transesterificación en metanol sub crítico	130
Cuadro 44. Valores iniciales de los reactantes para las temperaturas de reacción, 160, 180 y 200°C	131
Cuadro 45. Masas y concentraciones finales de reactantes y productos a 160° C	134
Cuadro 46. Masas y concentraciones finales de reactantes y productos a 180° C	135
Cuadro 47. Masas y concentraciones finales de reactantes y productos a 200° C	136
Cuadro 48. Valores de los parámetros cinéticos obtenidos a 160, 180 y 200 °C para la reacción de transesterificación de aceite en metanol sub crítico	137
Cuadro 49. Ventajas del método de transesterificación en metanol Sub crítico con relación al método de catálisis homogénea	142
Cuadro 50. Resultados de la combustión del biodiesel y el diésel	143
Cuadro 51. Cantidad de gases producto de la combustión de diésel y biodiesel en una hora de consumo de combustible	144

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ubicación geográfica de Guaranda-Provincia de Bolívar	6
Figura 2. Mecanismo de la descomposición térmica de triglicéridos.....	25
Figura 3. Reacción de transesterificación de triglicéridos con alcohol metílico	25
Figura 4. Estructura de la glicerina, ácido oleico y triolina.	31
Figura 5. Esquema de un cromatógrafo de gases	42
Figura 6. Contribución de los principales gases de efecto invernadero al cambio climático.....	52
Figura 7. Contribución porcentual de las actividades Antropogénicas a la generación de CO ₂	53
Figura 8. Tratamiento agua residual de la producción del biodiesel.....	58
Figura 9. Reactor discontinuo, con recirculación	73
Figura 10. Esquema del proceso de obtención de biodiesel por transesterificación de aceite de fritura usado	77
Figura 11. Lectura de la escala del hidrómetro para líquidos transparentes. ...	81
Figura 12. Láminas patrón para la norma ASTM D130	84
Figura 13. Modelo de correlación para biodiesel.....	89
Figura 14. Efecto y comparación de medias de los 12 procesos de reacción, sobre el volumen de glicerina.	105
Figura 15. Efecto y comparación de medias de los 12 procesos de reacción, sobre la densidad del biodiesel obtenido.	110
Figura 16. Efecto y comparación de medias de los 12 procesos de reacción, sobre el rendimiento del biodiesel.....	118
Figura 17. Tiempo en los diferentes tratamientos durante la obtención del biodiesel.....	119
Figura 18. Espectro infrarrojo del biodiesel en condición crítica (9:1-1%-180°C).....	123
Figura 19. Espectro de biodiesel en condiciones sub crítica (6:1-1%-180°C)...	124
Figura 20. Espectro infrarrojo del diésel.....	124
Figura 21. Cromatograma del biodiesel en metanol sub critico (9:1-1%-180°C).....	126
Figura 22. Velocidad de reacción del aceite en función del tiempo a 160, 180 y 200°C	138

Figura 23. Validación del modelo cinético a 160°C, con valores del modelo matemático	140
Figura 24. Validación del modelo cinético a 160°C, con datos experimentales....	140

LISTA DE ANEXOS

Anexo 1. MAPA GEOREFERENCIAL - CIUDAD DE GUARANDA-ECUADOR	161
Anexo 2. REACTOR TIPO BATCH CON CIRCULACION CONTINUA	162
Anexo 3. RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS DE CROMATOGRAFÍA DEL ACEITE PARA CALCULAR LA VELOCIDAD DE REACCIÓN.....	163
Anexo 4. RESULTADOS DE ANÁLISIS DE CROMATOGRAFÍA DE DOS MUESTRAS DEL BIODIESEL PARA CALCULAR LA VELOCIDAD DE REACCIÓN	165
Anexo 5. RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS FISICOQUÍMICO DE TRES MUESTRA DE BIODIESEL.....	169
Anexo 6. FOTOS SOBRE LA OBTENCIÓN DEL BIODIESEL.....	172

RESUMEN

Esta investigación tuvo el objetivo de determinar las condiciones de reacción para la conversión a Biodiesel del aceite de fritura usado procedente de los restaurantes y locales de fritura de la ciudad de Guaranda, Bolívar - Ecuador. El método en metanol sub crítico y con la ayuda de un catalizador se llevó a cabo en el rango de temperatura de 160-200 °C. La relación molar de aceite a metanol utilizada en este estudio se fijó en 1:6 y 1:9 y la concentración de NaOH como catalizador fue de 0,5-1%. La reacción de transesterificación se llevó a cabo durante 10 minutos. Al biodiesel se le realizaron los siguientes análisis fisicoquímicos: punto de inflamación, índice de cetano, densidad, viscosidad y corrosión a la lámina de cobre. Se realizó el análisis de espectroscopía infrarrojo y se comprobó la presencia del grupo funcional ésteres y por cromatografía de gases se determinó la presencia de los esteres metílicos que están presentes en el biodiesel obtenido. Se determinó la velocidad de reacción en las condiciones de reacción en metanol sub crítico, con la ayuda del programa Macro de optimización de Solver Exel se obtuvo los valores estimados de las constantes de velocidad, k_1 y k_2 , así como la constante de equilibrio a 160°C, 180°C y 200°C y finalmente se realizó un análisis comparativo de los gases producto de la combustión del diésel y biodiesel. Concluyendo que se puede obtener biodiesel a partir de aceites de fritura usado en 10 minutos de reacción mediante el método de transesterificación en metanol sub crítico, las variables que se consideraron para este trabajo fueron la temperatura, relación molar aceite – metanol y el tiempo de reacción, las características del biodiesel obtenido cumplen las normas de calidad Internacional como la ASTM D6751 específica para Biodiesel. De los gases de combustión analizados se determinó que el diésel emite más cantidad de CO₂, CO, SO₂ y menos NO_x que el Biodiesel.

Palabras clave: Aceites de fritura, Biodiesel, metanol sub crítico.

ABSTRACT

This research had the objective of determining the reaction conditions for the conversion of used frying oil from the restaurants and frying places of the city of Guaranda, Bolívar - Ecuador in Biodiesel. The subcritical methanol method and with the aid of a catalyst was carried out in the temperature range of 160 - 200 °C. the molar ratio of oil to methanol used in this study was set at 1: 6 and 1: 9 and the concentration of NaOH as catalyst was 0.5-1%. The transesterification reaction was carried out for 10 minutes. The following physicochemical analyzes were carried out on biodiesel: flash point, cetane number, density, viscosity and corrosion to the copper foil. Infrared spectroscopy analysis was performed and the presence of the ester functional group was verified and by gas chromatography the presence of the methyl esters present in the obtained biodiesel was determined. Finally, a study was performed on the reaction rate in the reaction conditions in subcritical methanol. With the help of the Solver Excel Macro optimization program, the estimated values of the velocity constants, k_1 and k_2 , as well as the constant of Balance at 160 °C, 180 °C and 200 °C. Concluding that biodiesel can be obtained from frying oils used in 10 minutes of reaction by means of the Sub - critical methanol transesterification method, the variables considered for this work were the temperature, oil - methanol molar ratio and reaction time, The characteristics of the biodiesel obtained comply with International quality standards such as ASTM D6751 specific for Biodiesel. From the combustion gases analyzed it was determined that diesel emits more CO_2 , CO, SO_2 and less NO_x than Biodiesel.

Key words: Frying oils, Biodiesel, subcritical methanol

CAPITULO 1: INTRODUCCION

El rápido crecimiento de diferentes sectores de consumo de aceite en los últimos años se debe a la modificación de los hábitos alimentarios en países industrializados. Actualmente, la mayor parte de los aceites y grasas comestibles se consume después de ser sometida a elevadas temperaturas, en procesos como fritura y horneado. Sin embargo, debido a las altas temperaturas, los aceites y grasas sufren complejos procesos de degradación. (Valencia, Valenzuela, Nuñez, & Barrera, 2002, pág. 20)

Las grasas o aceites residuales, en la actualidad representan un problema para el medio ambiente, al contaminar el agua produciendo una captación del oxígeno que impide la subsistencia de los organismos acuáticos. Además, interfieren con el intercambio de gases entre el agua y la atmósfera; en casos extremos pueden llegar a producir la acidificación del agua junto con bajos niveles del oxígeno disuelto, además de interferir con la penetración de la luz solar. En cuanto a la salud, el aceite recalentado da lugar a una sustancia llamada acroleína, que causa la irritación gástrica, que por el drástico calentamiento, se generan compuestos aromáticos derivados del antraceno, como el benzopireno y benzoantraceno, todos ellos agentes cancerígenos. (Chinchilla, Sagot, & Villalobos, 2016, pág. 21)

El sector del transporte consume un 30% de toda la energía utilizada en el mundo. Esta cifra se eleva en la Unión Europea al 32% y en España al 39%. Actualmente se consumen diariamente 83,7 millones de barriles de petróleo en todo el mundo y las estimaciones indican que esta cifra aumentará hasta llegar a los 112 millones de barriles diarios en 2020. Cada año se utiliza una cantidad de petróleo cuatro veces superior a la que se descubre. No es que el petróleo se vaya a acabar a corto plazo, pero extraer lo que queda se va haciendo cada vez más difícil y más caro. El suministro futuro depende de nuevos yacimientos, siempre de pequeño tamaño, y de la mejoría en las tecnologías de extracción de los grandes pozos ya existentes, en su mayoría descubiertos en la década de los 70. Más tarde o más temprano, la escasez

de petróleo está asegurada, por lo que encontrar y desarrollar soluciones alternativas no sólo es una cuestión ambiental, sino también una necesidad estratégica de futuro (Pardal, 2012, pág. 3).

El Protocolo de Kioto ha planteado exigencias en cuanto a los límites de emisiones causadas por el uso de combustibles fósiles. Según las proyecciones de emisiones de dióxido de carbono (CO_2), para el año 2025 estas aumentarán entre 415 y 421 ppm. Por esta razón es necesario buscar alternativas de combustibles, y es ahí donde aparece el biodiesel, ya que genera menores emisiones a la atmósfera y es renovable, comparado con los combustibles de origen petroquímico. La materia prima para la obtención de este combustible es el aceite vegetal, el cual es usado en alimentación humana, lo que ha llevado a la búsqueda de nuevas materias primas que permitan reducir costos de producción y encontrar las condiciones óptimas para el proceso de producción, de tal manera que sea posible lograr la sostenibilidad y sustentabilidad del proceso. (López, Bocanegra, & Malagón, 2015, pág. 157)

El ser humano presenta la necesidad de encontrar nuevas alternativas a las energías fósiles debido a dos aspectos fundamentales, el primero es que los combustibles fósiles se están agotando, y se requiere un combustible alternativo para cumplir con la demanda mundial. El biodiesel es una de las mejores fuentes disponibles para cumplir esta demanda de energía en el mundo. Como segundo aspecto está la preservación del ambiente, el hombre está obligado a contribuir con soluciones a la problemática ambiental, por esto los científicos han puesto las miradas en los biocombustibles y en especial en el biodiesel (Medina, Ospino, & Tejeda, 2015, pág. 26) .

La transesterificación homogénea catalizada con álcali se utiliza principalmente para producir biodiesel en los países en desarrollo ya que estos catalizadores están ampliamente disponibles. Sin embargo, este método tiene inconvenientes tales como el requisito de los aceites a utilizarse debe contener bajas cantidades en ácido graso libre y agua, para evitar formación de jabón, tiempo de reacción más largo, velocidades de reacción más bajas y condiciones de reacción estrictas. Con el fin de mejorar los inconvenientes del método homogéneo surge una nueva tecnología como es la transesterificación en metanol supercrítico. Esta tecnología promete muchas

ventajas tales como no requiere ningún catalizador, no se generan aguas residuales, se separan más fácilmente y se producen velocidades de reacción más altas. Sin embargo, esta tecnología sigue teniendo el inconveniente con respecto a la recuperación de calor que ha sido difícil para la aplicación comercial (Farobie & Matsumura, Biodiesel production in supercritical methanol using a novel spiral reactor, 2015, pág. 205).

El biodiesel como combustible diésel alternativo tiene varias ventajas comparadas con el combustible diésel a base de petróleo y se ha industrializado en muchos países. Varios estudios revelan que el proceso continuo de columna de destilación para la producción de biodiesel es popular debido al bajo coste energético. Sin embargo, el precio del biodiesel producido es aún más caro que el diésel fósil debido al alto precio de la materia prima virgen de aceite vegetal. Se ha puesto de manifiesto que el costo de las materias primas es de 60-75% del coste total de la producción de biodiesel. Las materias primas de bajo costo son aquellas materias primas que suelen tener un alto nivel de ácido graso libre, tales como, grasas animales, aceite de cocina y algunos aceites no comestibles. Emplear una materia prima de bajo costo puede ser una alternativa para obtener un atractivo económico en la producción de biodiesel (Retno, Sutijan, & Budiman, 2016, pág. 9951).

El biodiesel se considera un combustible limpio derivado de una materia prima renovable tal como aceite vegetal o grasa animal. Es biodegradable, no inflamable y no tóxico y produce menos óxido de carbono (CO), dióxido de azufre (SO₂) e hidrocarburos no quemados que el combustible a base de petróleo. El uso de materiales de desecho como fuente de combustible alternativo es una práctica de creciente popularidad entre los investigadores de todo el mundo. Este alto valor del aceite de cocina usado o de la freidora está disponible en restaurantes y hoteles. La transesterificación de aceites vegetales con alcoholes simples ha sido durante mucho tiempo un método preferido para preparar ésteres grasos. Estos ésteres tienen un buen potencial como combustibles alternativos (Krishnan & Dass, 2012, pág. 9797).

La síntesis de biodiesel representa un reto para muchos investigadores en el mundo solicitando como tarea principal la determinación de la forma más económica y al mismo tiempo ecológicamente aceptable la tecnología de producción. En la síntesis

se puede utilizar diferentes tecnologías, la selección de la opción más económica y al mismo tiempo ecológicamente aceptable, la tecnología de producción requiere una comprensión profunda de los procesos subyacentes y los fenómenos. La aplicación de alcoholes supercrítico (metanol y etanol) para la producción de biodiesel parece ser una solución potencial que podría cumplir ambas tareas. El proceso no requiere la presencia de un catalizador homogéneo o heterogéneo y avanza a un ritmo muy alto. Además, las posteriores fases de separación y purificación son mucho más sencillas que en cualquier otra tecnología de procesamiento de biodiesel (Olivares, 2012).

1.1 Situación Problemática

Los aceites y grasas usados no deben desecharse en el sistema de alcantarillado, ya que pueden causar importantes impactos. El aceite en agua de lluvia y en el sistema de alcantarillado sanitario emulsiona con la materia orgánica, causando el bloqueo de trampas de grasa y tuberías. El aceite debido a su inmiscibilidad con el agua y por su densidad, existe una tendencia hacia la formación de películas aceitosas en la superficie del agua, inhibiendo el intercambio de gases con la atmósfera. Esto lleva al agotamiento de oxígeno y a las condiciones anaeróbicas en los cuerpos de agua, lo que provoca la muerte de organismos aerobios. El bloqueo del sistema público de alcantarillado, puede ocasionar la acumulación de aguas residuales en el suelo, contaminación de las aguas subterráneas y/o reflujo superficial. Además, en las zonas donde se instala el tratamiento de aguas residuales si entra en el sistema interfiere con el proceso de tratamiento y aumenta el costo en hasta un 45% (Cubas, Machado, Pinto, Moecke, & Dutra, 2016).

La administración de información de energía de Estados Unidos estima que alrededor de 100 millones de galones de desechos de aceite de cocina es producida por día en Estados Unidos. Los residuos per cápita de la producción de aceite de cocina en Canadá es de aproximadamente 9 libras por año. En los países de la UE, el total de residuos de la producción de aceite de cocina es de aproximadamente 700.000 a 1.000.000 t/año. El Reino Unido produce más de 200.000 toneladas de residuos de aceite de cocina al año. Estas cantidades son suficientes para la producción sostenible

de biodiesel si la recogida de residuos de la cadena de suministro de aceite para cocinar es operacional (Glisic & Orlović, 2014, pág. 709).

La problemática de la transesterificación de aceites usados radica en que se necesitan temperaturas más altas, tiempos largos de reacción y es necesario que los reactivos sean anhidros para evitar que se produzcan reacciones secundarias, como la de saponificación; los triglicéridos deben tener una baja proporción de ácidos grasos libres para evitar que se neutralicen con el catalizador y se formen jabones. En la catálisis ácida se ha encontrado que altas temperaturas y altas concentraciones de ácido pueden quemar el aceite, siendo esta la causa del bajo rendimiento en la producción de biodiesel. Las tecnologías básicas usadas individualmente comparten desventajas como el uso necesario del alcohol en exceso para un rendimiento óptimo, afectando el punto de chispa del producto (Medina et al., 2015, pág. 27).

Uno de los problemas graves asociados al uso del petróleo es la generación durante su combustión, de gases que producen “efecto invernadero”. Estos gases son responsables de un severo proceso de cambios climáticos en todo el planeta debidos a un calentamiento global, con graves repercusiones para la vida de millones de personas. Uno de los principales gases responsables del efecto invernadero es el dióxido de carbono (CO_2). Otros contaminantes emitidos son: el monóxido de carbono (CO), que tiene efectos letales sobre la salud humana; los óxidos de nitrógeno (NO_x) e hidrocarburos no quemados, causantes de la niebla fotoquímica sobre las grandes ciudades; las emisiones sulfurosas (SO_x) responsables de la denominada lluvia ácida y las partículas causantes de enfermedades respiratorias y algunos tipos de cáncer. Estos problemas ambientales asociados al uso de los combustibles fósiles han encendido luces de alarma y dado lugar a la aparición de legislaciones de protección del medioambiente en la mayoría de los países del mundo (Manuale, 2011, pág. 8).

En los actuales momentos la humanidad está consciente de los problemas ambientales que de una o de otra manera está influenciando en el cambio climático de nuestro planeta y los que habitamos o somos parte de este sistema debemos proponer estrategias o acciones específicas para reducir ciertos efectos contaminantes como es el caso de los aceites de fritura que no tiene un destino final apropiado, por

lo tanto, una de las acciones muy concretas para evitar que se siga desechando este residuo alimenticio de una manera inadecuada sería el aprovechamiento de este residuo para convertirlo en un combustible amigable con el ambiente como lo es el biodiesel.

En el presente trabajo de investigación sobre la obtención de biodiesel mediante el reciclaje de aceite de fritura, se realizó un análisis sobre la problemática existente en la ciudad de Guaranda, al no contar con un sistema de manejo de este residuo alimenticio; se identificó las variables de transesterificación y la metodología de un combustible renovable denominado biodiesel.

Guaranda es la capital de la Provincia de Bolívar, República del Ecuador, América del Sur. Está ubicada a 2.668 msnm, a 220 km de Quito, la capital del país, y a 150 km de Guayaquil, puerto principal. Se encuentra en la zona 5 de planificación a una Latitud -1.6 , Longitud -79 (Ver anexo 1). Cuenta con 25000 habitantes en la ciudad (Alcaldía Guaranda, 2017).

Guaranda es una ciudad pequeña, enclavada en la Cordillera Occidental de los Andes. Con una vista espectacular del volcán Chimborazo. Cuenta con un clima que oscila entre 15 y 21 grados centígrados. En la Figura 1 puede verse la ubicación geográfica de Guaranda en el mapa de El Ecuador y la vista ampliada de la provincia de Bolívar.

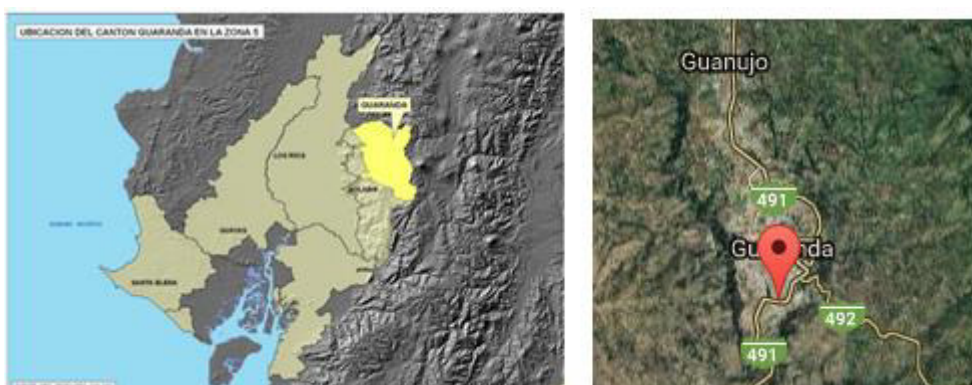


Figura 1. Ubicación Geográfica de Guaranda-Provincia de Bolívar. Fuente. (Guaranda-Bolívar)

En el mes de enero y febrero del 2012 se realizó una recolección de aceite de fritura en 13 lugares comerciales de alimentos de la ciudad de Guaranda, donde se pudo cuantificar que los restaurantes Rico Pollo, Forastero y la Carreta son los más

grandes en el suministro de este residuo alimenticio, se obtuvo 266 litros por mes, este producto fue destinado para elaboración de productos de limpieza (Sanaguano, Bayas, & Tigre, 2013, pág. 94). Posteriormente, en el 2015 se realizan encuestas a 456 familias del cantón Guaranda para conocer la cantidad de aceites de fritura que pueden ser recolectadas a futuro dónde se determinó que se puede recolectar 269,3 litros por semana. En base a estos datos se puede decir que existe suficiente materia prima que no se aprovecha y que no tiene un buen destino final, debido a la falta de programas de reciclaje en este sector.

Según (Glisic & Orlović, 2014, pág. 723), en la tecnología de producción de biodiesel por el sistema en alcohol supercrítico hay ventajas significativas con respecto a la protección del medio ambiente debido a la no generación de aguas residuales después de la purificación de los productos finales, es decir presenta ventajas tecnológicas y ambientales. Pero, también existe inconvenientes como: Se requiere temperaturas muy altas, el equipo a utilizar es muy costoso y se utiliza grandes cantidades de alcohol, lo que en términos de costos encarece el producto. Por tanto, se requiere de una metodología que no sea muy costosa y se pueda aprovechar los aceites de fritura.

1.2 Formulación del problema

1.2.1 General

¿De qué manera se puede convertir los aceites residuales de la Industria de alimentos en biodiesel de manera sostenible?

1.2.2 Específicos

1.2.2.1 ¿En qué medida los aceites de fritura se consideran que ya no son útiles como alimentos?

1.2.2.2 ¿De qué manera la selección de las condiciones de reacción influyen en la transesterificación con metanol sub crítico?

1.2.2.3 ¿En qué medida el biodiesel se puede considerar como un producto aceptable?

1.2.2.4 ¿De qué forma influye la temperatura en las velocidades de reacción en las condiciones de metanol sub crítico?

1.2.2.5 ¿De qué manera el aprovechamiento del aceite de fritura ayuda a disminuir los gases de combustión entre el diésel y biodiesel?

1.3 Justificación de la Investigación

Se conoce que los aceites de fritura que ya no son útiles están provocando impactos y daños medioambientales por la eliminación inadecuada, además el Municipio de la ciudad de Guaranda no cuenta con un plan de manejo para este tipo de residuo, por lo tanto es necesario realizar un estudio que sea factible el aprovechamiento de este residuo para convertirlo en un producto ventajoso con el ambiente como lo es el biodiesel. La utilización de los aceites de fritura para la producción de biodiesel es una forma de conversión a través de las reacciones de transesterificación que pueden realizarse mediante varios métodos como: catálisis homogénea con el uso de un catalizador o ácido básico, catalizador enzimático, catalizador heterogéneo o en ausencia de catalizador, con el uso de un alcohol en condiciones supercríticas o sub críticas para la reacción.

Actualmente la mayor producción de Biodiesel se viene realizando con aceites comestibles por lo que se puede generar un problema de seguridad alimentaria, teniendo en cuenta esta problemática, se ha planteado como principal solución el uso de los aceites de fritura que evitan el enfrentamiento con la problemática alimentaria, por esto, se propone la producción de biodiesel a partir de aceites residuales como materia prima ya que es una alternativa doblemente ecológica puesto que se evita la disposición de los aceites usados a los desagües que contaminan las aguas y además se obtiene un combustible más limpio que los provenientes de energías fósiles.

El problema de los aceites de fritura no es un problema aislado, resulta que la correcta gestión solo puede tratarse de manera completa si se lo hace desde una mirada multisectorial: es un tema transversal que atañe a la salud humana, al ambiente, a la energía y a la infraestructura urbana. Por ello, se busca dar una alternativa a este residuo alimentario al aprovecharlo y convertirlo en un combustible, de esta manera se estaría evitando a que el aceite se lo siga reutilizando lo cual afecta a salud de los consumidores y evitando que afecte al medio ambiente

cuando lo desechen de forma incorrecta. El aceite de fritura usado es una de las mejores perspectivas en la producción de biodiesel, ya que es la materia prima más barata y con su utilización se evita los costos de tratamiento como residuo.

Dado que el biodiesel es un combustible que se puede obtener a partir de fuentes biológicas renovables, tales como los aceites, grasas animales y aceites de cocina residuales, se convierte en una fuente alternativa de energía, con alto potencial para reducir la dependencia de las importaciones de crudo y reducir las emisiones de contaminantes del aire generadas en las fuentes móviles (parque automotor) (Rincón & Silva, 2014).

1.4 Justificación práctica

En varios estudios que han empleado como materia prima el aceite de cocina usado se ha evaluado el uso de catalizadores sólidos (principalmente hidróxido de sodio e hidróxido de potasio), reactores de membrana, columnas de destilación y fluidos supercríticos; además, se ha evaluado el efecto en las emisiones del combustible según el tipo de alcohol empleado en la reacción de transesterificación. Dichos estudios concluyen que el rendimiento al emplear aceite vegetal usado es similar al obtenido con aceite virgen (superior al 90 %), pero con reducción de costos entre 60 y 90 %, y con pureza cercana al 99,8 % al usar fluidos supercríticos (López et al., 2015, pág 158).

La transesterificación en metanol sub crítico es un método prometedor para una producción de biodiesel como resultado de su flexibilidad eficiencia productiva y respetuosa con el medio ambiente entre sus beneficios. Además, el descenso de la temperatura y la presión, de la síntesis en condiciones sub críticas pero con la ayuda de catalizadores heterogéneos también podría ser conveniente la tecnología para la producción de biodiesel (Glisic & Orlović, 2014, pág. 709).

Según (Gomelsky, 2013) en Ecuador existen posibilidades para el desarrollo de un mercado de biocombustibles para utilizarse en motores de propulsión para transporte, mezclados con combustibles fósiles derivados del petróleo. El uso de biocombustibles tiene ventajas ambientales apreciables, ya que el impacto sobre el

medio ambiente en el ciclo de vida de los biocombustibles es reducido en comparación con los productos petroleros. (p. 45)

El desarrollo de las energías renovables constituye una propuesta prioritaria de la política energética Ecuatoriana. Las energías renovables y las fuentes de generación de combustibles limpios tienen múltiples efectos positivos sobre el conjunto de la sociedad: entre otros, la sostenibilidad de sus fuentes, la reducción en las emisiones contaminantes, el cambio tecnológico, la posibilidad de avanzar hacia formas de energía más distribuidas (Rosero & Chiliquinga, 2011). El biodiesel es una alternativa energética positiva, la posibilidad de producción traería consigo ventajas socioeconómicas como el desarrollo de proyectos de inversión encaminados a la producción de biocombustible, la creación de fuentes de trabajo, el establecimiento de un sistema de cooperación mutua entre investigadores y la colectividad, alianza que permitiría controlar el uso y las emisiones de aceite comestible usado, evitar su desecho irresponsable y principalmente recolectarlo organizadamente, como materia prima para la obtención de biodiesel. Basado en teoremas de producción el biodiesel es una práctica relativamente fácil de realizar. (Arias Tamayo, 2012, pág. 6)

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo General

Convertir los aceites residuales de la Industria de alimentos en biodiesel de manera sostenible.

1.5.2 Objetivos Específicos

1.5.2.1 Determinar las propiedades físicas - químicas del aceite de fritura usado de la ciudad de Guaranda - Ecuador.

1.5.2.2 Seleccionar las condiciones para la reacción de transesterificación con metanol sub crítico entre las temperaturas de 160°C a 200°C.

1.5.2.3 Establecer las características físicas - químicas del biodiesel obtenido en condiciones de metanol sub crítico.

1.5.2.4 Determinar la constante cinética de la reacción de los aceites de fritura residuales con metanol en condiciones sub críticas.

1.5.2.5 Comparar la cantidad de gases de combustión que emiten al ambiente el biodiesel obtenido con respecto al diésel de petróleo.

1.6 Hipótesis general

La conversión de los aceites residuales de la industria alimenticia permite obtener biodiesel.

1.7 Hipótesis específicas

1.7.1 Las propiedades físico - químicas del aceite residual de la industria de alimentos influye en la conversión de los aceites residuales en biodiesel.

1.7.2 La temperatura de reacción de transesterificación con metanol sub crítico influye en la conversión de los aceites residuales de la industria de alimentos en biodiesel.

1.7.3 Las propiedades físicas - químicas del biodiesel obtenido cumplen las normas establecidas por la legislación ecuatoriana

1.7.4 La constante cinética de la reacción de los aceites residuales de la industria de alimentos depende de la temperatura de reacción de transesterificación

1.7.5 El contenido de gases de combustión (CO, CO₂, SO₂) es menor en el biodiesel en comparación con el diésel de petróleo.

En el Cuadro 1, se presenta la operacionalización de las variables asociadas a esta investigación.

Cuadro 1. Operacionalización de las Variables.

LO OPERATIVO					
Hipótesis	Variables	Definición conceptual de Variables	Indicador	Índice	Metodología
La conversión de los aceites residuales de la industria alimenticia permite obtener biodiesel.	Variable independiente: Aceites de fritura usados.	Es todo aquel aceite, utilizado en frituras, que ha perdido sus características principales para el consumo humano.	-Densidad	0,8957- 0,910 (g/ml)	NTE INEN 35
			-Acidez	0,10% (máx.)	NTE INEN 38
			-Humedad	0,05% (máx.)	NTE INEN 39
	Variable Dependiente: Biodiesel	El biodiesel es un éster metílico o etílico que puede producirse a partir de la transesterificación de diferentes tipos de aceites: soya, colza, palma, girasol; y grasas animales o vegetales	-Densidad	9,3-99,4 (° API)	PNE/DPEC/P/ ASTM D287
			-Viscosidad	1,15-4,66 (a 40°C cSt)	PNE/DPEC/P/ ASTM D445
			-Punto de inflamación	86,6-224,1 (°C)	PNE/DPEC/P/ ASTM D-92
			Índice de cetano	40-60	PNE/DPEC/P/ ASTM D287
			Corrosión a la lámina de cobre	1A– 4C	ASTM D130
			Cromatografía de gases	Esteres metílicos	EN - 14103

Fuente. Sanaguano (2017)

CAPITULO 2: MARCO TEORICO

2.1. Marco Filosófico

El enfoque filosófico de (Bunge, 2004) afirma “Que el mejor conocimiento sobre la realidad es el que se obtiene a través de la aplicación del método de investigación científica. Un método es un procedimiento para tratar un conjunto de problemas. Los problemas del conocimiento, requieren la invención o la aplicación de procedimientos especiales adecuados para los varios estadios de tratamiento de los problemas, desde el número enunciado de éstos hasta el control de las soluciones propuestas” (p. 4)

(Mahner & Bunge, 2000), dicen que las propiedades no pueden ser desprendidas (físicamente) de las cosas que las poseen, podemos distinguirlas (conceptualmente). En particular, resultará útil distinguir varias clases de propiedades. Una primera distinción importante se da entre las propiedades intrínsecas y las relacionales. Una propiedad intrínseca de una cosa es aquella que la cosa posee sin tener en cuenta otras cosas, aun si fue adquirida bajo la acción de otras cosas. Por ejemplo, la composición de la masa son propiedades intrínsecas; también la propiedad de estar vivo. En contraste, una propiedad relacional de una cosa es que el individuo posee en virtud de su relación con otras cosas. Ejemplos son el peso (en un campo gravitacional dado), la condición de “adaptado”, ser hospedero de un parásito (o viceversa). (p. 22)

(Mahner & Bunge, 2000), el sistemismo de Bunge dice, cuando dos o más cosas se juntan e interactúan fuertemente de una manera específica constituye un sistema, esto es, una cosa compleja que posee una estructura definida. Así, los sistemas, son más o menos cohesivos. Los núcleos atómicos, átomos, moléculas, cristales, organelos,

células, organismos, biopoblaciones, ecosistemas, familias, empresas y sociedades son sistemas. Por lo que finalmente, es la perspectiva de que todo lo que existe es un sistema o parte de un sistema que interactúa con el ambiente. (p.40)

Los residuos agroindustriales y residuos alimentarios domésticos que no son adecuados para el consumo humano pueden utilizarse como materias primas para la producción de biocombustibles junto con la extracción de componentes de alto valor. En este contexto, la oportunidad de los residuos alimentarios como materia prima en la producción de Biocombustibles parece una opción factible. Por tanto, la producción de biocombustibles representa una estrategia destinada a maximizar la utilización de los residuos (Giroto, Alibardi, & Cossu, 2015).

El biodiesel es el combustible obtenido de aceites vegetales o grasa animal, que puede sustituir al diésel de petróleo, total o parcialmente en motores de automóvil, camiones, tractores y también en motores estacionarios, como Generadores de electricidad, motobombas, entre otros. La producción de biodiesel no compite económicamente con el diésel mineral debido a su alto costo de producción, sin embargo, ofrece ventajas sociales. En el ámbito medioambiental, una reducción de la cantidad de contaminantes emitidos durante la combustión como monóxido de carbono, óxidos de azufre y dióxido de carbono. En el ámbito de alcance social, la producción de biodiesel fue concebida como medio de inclusión social de la agricultura familiar en la producción en cadena y la economía en su conjunto, beneficiándose con la creación de empleos e ingresos (Cubas et al., 2015).

El biodiesel fue introducido en África antes de la II Guerra Mundial. Las recientes preocupaciones por el medio ambiente han provocado un resurgimiento de este combustible en todo el mundo. Las plantas para la producción de biodiesel son construidas por varias compañías en Europa principalmente en Austria, Bélgica, Francia, Alemania, Dinamarca e Italia, entre otros.

Los biocombustibles no son tan nuevos como se creen, sino que nacieron casi en paralelo con los combustibles fósiles y los motores a combustión. Por lo que en estos últimos años se ha retomado una importancia a los biocombustibles, especialmente al etanol y biodiesel. El uso de la biomasa con fines energéticos establece como

prioridad la biomasa residual, ya que se realiza simultáneamente su tratamiento ambiental adecuado y se contribuye en su valorización económica. Estos aspectos contribuyen efectivamente en las políticas de desarrollo sostenible de la humanidad. (Rincón, Gómez, & Klose, 2011, pág. 1)

El desarrollo de biocombustibles en las naciones en vías de desarrollo ha sido impulsado en gran medida por los gobiernos, mediante medidas fiscales, subvenciones y otros incentivos, incluidas las políticas comerciales. El apoyo financiero para los biocarburantes que generan un menor impacto ambiental y menos emisiones de gases de efecto invernadero debe ser obviamente priorizados, mientras el foco de la investigación y el desarrollo de los biocarburantes deben dirigirse a desechos y residuos como materia prima principal (Glisic & Orlović, 2014). Aprovechar los aceites de fritura usados que son desechos que generan los restaurantes y locales de frituras, es una buena opción de investigación, para convertirlos en un producto útil como es el biodiesel considerado como un combustible renovable y amigable con el ambiente. De esta forma se evita que los aceites de fritura considerados como desechos urbanos contaminen el ambiente o se eviten de realizar un gasto en el tratamiento de este residuo energético.

(Giannuzzo, 2010), en su artículo sobre el ambiente manifiesta que, la ciencia y la tecnología para el desarrollo sostenible deben ser interdisciplinarias por necesidad. La integración de la investigación científica en términos de pertinencia para la toma de decisiones requiere un enfoque holístico y un estilo de investigación interdisciplinaria dada la naturaleza de los sistemas socio-ecológicos como unidad de análisis, que se contrapone al carácter compartimentado de las disciplinas como unidades de comprensión. (p, 131)

Desde el punto de vista epistemológico vale la pena responder a la siguiente interrogante, ¿Es beneficioso para la humanidad y el medio ambiente el uso y transformación del aceite usado de cocina en biodiesel? La cual puede responderse de manera simple en base a las argumentaciones previas realizadas en esta investigación sobre la justificación e importancia de la misma, las cuales se enumeran a continuación:

- ✓ Se podría evitar que los aceites de fritura considerados como desechos urbanos contaminen el ambiente, al no ser enviados a descargas de aguas o áreas de recolección de desechos. Un litro de aceite comestible, contamina cerca de un millón de litros de agua (Producción de biodiesel a partir de aceite, s.f.).
- ✓ Se evitaría gastos en tratamiento previos requeridos por los aceites usados, para su disposición final y envío a los cursos de agua.
- ✓ Se evitaría o disminuiría la cantidad de aceites de consumo humano requerida para la transformación en Biodiesel, lo cual reduciría el impacto negativo que puede tener su uso en la seguridad alimentaria.
- ✓ Se aprovecharía el aceite usado, el cual es un agente contaminante, en la producción de un combustible menos contaminante para el ambiente.
- ✓ Se reduciría la cantidad de contaminantes de efecto invernadero generados por el diésel, al usar biodiesel o sus mezclas como combustible.
- ✓ La transformación de aceites usados en biodiesel generaría glicerina como sub producto, la cual podría utilizarse en otras industrias como la farmacéutica y de detergentes (García, Gandón, & Maqueira, 2013).
- ✓ Se produciría un combustible alternativo que ayudaría al medio ambiente, basándonos en un producto de desecho doméstico común.

2.2. Marco Legal

Que la Constitución Política de la República del Ecuador, reconoce a las personas, el derecho a vivir en un ambiente sano, ecológicamente equilibrado y libre de contaminación; declara de interés público la preservación del medio ambiente, la conservación de los ecosistemas, la biodiversidad y la integridad del patrimonio genético del país; establece un sistema nacional de áreas naturales protegidas y de esta manera garantiza un desarrollo sustentable;

Que para obtener dichos objetivos es indispensable dictar una normativa jurídica ambiental y una estructura institucional adecuada; y en ejercicio de sus facultades constitucionales y legales, expide la siguiente.

2.2.1. Ley de Gestión Ambiental

2.2.1.1. Ámbito y principios de la Ley.

Art. 2.- La gestión ambiental se sujeta a los principios de solidaridad, corresponsabilidad, cooperación, coordinación, reciclaje y reutilización de desechos, utilización de tecnologías alternativas ambientalmente sustentables y respecto a las culturas y prácticas tradicionales.

Art. 3.- El proceso de Gestión Ambiental, se orientará según los principios universales del Desarrollo Sustentable, contenidos en la Declaración de Río de Janeiro de 1992, sobre Medio Ambiente y Desarrollo.

2.2.1.2. De la prevención y control de la contaminación del aire.

Art. 11.- Queda prohibido expeler hacia la atmósfera o descargar en ella, sin sujetarse a las correspondientes normas técnicas y regulaciones, contaminantes que, a juicio del Ministerio de Salud, puedan perjudicar la salud y vida humana, la flora, la fauna y los recursos o bienes del estado o de particulares o constituir una molestia.

Art. 12.- Para los efectos de esta Ley, serán considerados como fuentes potenciales de contaminación del aire:

- a) las artificiales, originadas por el desarrollo tecnológico y la acción del hombre, tales como fábricas, calderas, generadores de vapor, talleres, plantas termoeléctricas, refinerías de petróleo, plantas químicas, aeronaves, automotores y similares, la incineración, quema a cielo abierto de basuras y residuos, la explotación de materiales de construcción y otras actividades que produzcan o puedan producir contaminación; y,
- b) las naturales, ocasionadas por fenómenos naturales, tales como erupciones, precipitaciones, sismos, sequías, deslizamientos de tierra y otros.

2.2.1.3. De la prevención y control de la contaminación de las aguas.

Art. 16.- Queda prohibido descargar, sin sujetarse a las correspondientes normas técnicas y regulaciones, a las redes de alcantarillado, o en las quebradas, acequias, ríos, lagos naturales o artificiales, o en las aguas marítimas, así como infiltrar en terrenos, las aguas residuales que contengan contaminantes que sean nocivos a la salud humana, a la fauna, a la flora y a las propiedades.

2.2.1.4. De la prevención y control de la contaminación de los suelos.

Art. 20.- Queda prohibido descargar, sin sujetarse a las correspondientes normas técnicas y regulaciones, cualquier tipo de contaminantes que puedan alterar la calidad del suelo y afectar a la salud humana, la flora, la fauna, los recursos naturales y otros bienes.

Art. 21.- Para los efectos de esta Ley, serán considerados como fuentes potenciales de contaminación, las sustancias radioactivas y los desechos sólidos, líquidos o gaseosos de procedencia industrial, agropecuaria, municipal o doméstica.

Art. 15.- de la Constitución de la República que dispone que el Estado promoverá en el sector público y privado el uso de tecnologías ambientalmente limpias y de energías alternativas no contaminantes, y por otra, que la soberanía energética no se alcanzará en detrimento de la soberanía alimentaria, ni afectará el derecho del agua.

El consumo de diésel en el Ecuador sobrepasa su producción anual, por lo tanto se requiere de su importación en un 58,2% del mercado interno. Con el propósito de disminuir las importaciones de combustibles se estableció el decreto N° 1303.

El Artículo 1 del Decreto Ejecutivo No. 1303 del 28 de septiembre de 2012 declaró de interés nacional el desarrollo de biocombustibles en el país como medio para el impulso del fomento agrícola. Además, el artículo 1 dispone que la producción, el uso y el consumo de los biocombustibles responderán a una estrategia inclusiva de desarrollo rural, precautelando la soberanía alimentaria y sostenibilidad ambiental.

Declárese de interés nacional el desarrollo de biocombustibles en el país como medio para el impulso del fomento agrícola. La producción, el uso y el consumo de los biocombustibles responderá a una estrategia inclusiva de desarrollo rural, precautelando la soberanía alimentaria y sostenibilidad ambiental (Decreto 1303, 2012, artículo 1).

Con respecto al marco de reglamentación legal el ARCH, (Agencia de Regulación y Control de Hidrocarburos) expone el Decreto Ejecutivo N° 1303 del 17 de septiembre de 2012, Artículo 3 señala que a partir del mes de mayo del 2013, la distribución y comercialización de la mezcla de diésel base con biodiesel de producción nacional, se aplicará en todo el territorio nacional en una proporción del 5% de biodiesel (B5), de acuerdo con los requisitos técnicos que determine el ARCH. En el Ecuador se han realizado pocos estudios de producción de biodiesel con base en aceites vegetales, hasta el momento no se cuenta con ninguna planta de procesamiento continuo de aceite de fritura, razón por la cual la presente investigación tiene un valor agregado, ya que la investigación está enfocada a desarrollar una metodología para la obtención de biodiesel a partir del principio de reciclaje de aceites de fritura usados. Proponer un destino final de los aceites y disminuir las emisiones de gases contaminantes producidos por el uso de combustibles fósiles.

Art. 2.- El combustible diésel Premium que se utilice en el país deberá contener biodiesel de origen vegetal de producción nacional, para uso en motores diésel.

2.3. Antecedentes de Investigación

Desde la revolución industrial a finales del siglo XVIII y comienzos del siglo XIX hasta la fecha, la energía se ha convertido en un factor importante para la humanidad, pieza fundamental para el continuo crecimiento económico y sostenimiento de altos estándares de calidad de vida. De acuerdo con la Administración de Información de Energía de los Estados Unidos (EIA), proyección del consumo de energía para los países que integran la Organización para la Cooperación y Desarrollo Económico (OCDE) será aproximadamente de 300

cuatrillones de BTU, (Unidades Térmicas Británicas equivalentes), (1 BTU = 1055Julios) para el año 2040, mientras que para los países que no pertenecen a la OCDE, su consumo de energía es casi el doble, alrededor de 550 Cuatrillones de BTU (Rincón & Silva, 2014).

El uso de aceites vegetales como combustible, proviene del año 1900 cuando Rudolf Diésel diseñó el primer motor de combustión interna alimentado con aceite vegetal directamente, en el año de 1980 se inició una nueva amplia exploración del biodiesel como consecuencia del interés particular de muchos países, en búsqueda de fuentes de energía renovable para la reducción de Gases de Efecto Invernadero (GEI) y sobre todo mitigar el agotamiento de los recursos fósiles. Una de esas energías alternativas renovables es el biodiesel, entendido como una mezcla de ésteres metílicos de cadena larga, obtenidos a través del proceso de transesterificación lípidos tales como aceites vegetales o grasas de animales, en presencia de un alcohol y un catalizador de carácter ácido o básico principalmente (Rincón & Silva, 2014).

Las materias primas utilizadas para la producción de biodiesel han sido los aceites de semillas oleaginosas como el girasol y la colza en Europa, la soya en Estados Unidos, el coco en Filipinas y la palma en Suramérica, Malasia e Indonesia. Las entidades que protegen el ambiente se han pronunciado contra el uso de los aceites vegetales para la obtención de biodiesel, debido a que estos cultivos, en especial la palma requieren altas cantidades de agua para regular su crecimiento, y presentan los efectos negativos de la agricultura intensiva como cambio en el uso del suelo, erosión, uso de plaguicidas y agroquímicos. Teniendo en cuenta esta problemática, se ha planteado como principal solución el uso de materias primas como los aceites de fritura usados para producir biodiesel ya que son una alternativa doblemente ecológica puesto que se evita la disposición de los aceites usados a los desagües que contaminan las aguas, y además se obtiene un combustible más limpio que los provenientes de energías fósiles (Medina et al., 2015, pág. 26)

La producción mundial de aceites y grasas residuales en el 2008 fue de 154 millones de toneladas. Se puede utilizar una variedad de materias primas para producir Biodiesel. Estos incluyen la materia prima de aceite virgen, residuos de aceite vegetal, grasas animales, algas y lodos de depuradora. Muchos investigadores han

sugerido que los residuos de aceites vegetales es la mejor materia prima para producir biodiesel, sin embargo, los aceites y las grasas experimentan varios cambios en el proceso de freír. Los cambios físicos observados en el aceite vegetal después de la fritura incluyen: aumento de viscosidad, aumento del calor específico, un cambio en la tensión superficial, y cambio en el color (Cubas et al., 2015).

La idea de utilizar combustibles alternativos se ha extendido ampliamente desde hace muchos años como reemplazo de los combustibles fósiles. La importancia de esta idea proviene de la gran escala de utilización de combustibles fósiles en la generación de energía mecánica en sectores, como la agricultura, el comercio, el hogar y el transporte. Se encontró el uso de aceites vegetales y sus derivados para ser una de las soluciones razonables. Sin embargo, el uso directo de aceites vegetales en motores diésel se consideró poco debido a varios factores, tales como la alta viscosidad, composición ácida, y el contenido de ácidos grasos libres. En consecuencia, requieren más modificaciones para un uso eficaz. La transesterificación es la reacción más favorable para disminuir la viscosidad del aceite y producir el llamado "combustible biodiesel". (Elkady, Zaatout, & Balbaa, 2015, pág. 1)

El proceso que se utiliza frecuentemente para la producción comercial de biodiesel es la transesterificación, la reacción se puede catalizar con catalizadores homogéneos (ácido o base) o heterogéneos (ácido, base, o una enzima) que consiste en la conversión de los triglicéridos en alquilésteres usando un alcohol de cadena corta. Generalmente se usan catalizadores alcalinos homogéneos, especialmente hidróxido de sodio y de potasio porque proporcionan mayor velocidad de reacción que la conversión de los catalizadores ácidos para la transesterificación de triglicéridos en biodiesel (Cubas et al., 2015)

Otra experiencia realizada por (Abreu, Moura, & Costa, 2017) que aplicaron para la preparación de biodiesel a partir del aceite de palma y catalizadores heterogéneos compuestos por óxidos de estroncio y níquel, la mejor actividad se obtuvo cuando el catalizador se calcinó a 1100 °C durante 3 horas. La conversión más alta se alcanzó (97%) cuando se utilizaron las siguientes condiciones: 5 horas, 2% de carga de metal, 65 °C y relación molar de aceite / alcohol de 1: 9.

El biodiesel de la reacción de metanol supercrítico es un método de alta eficiencia sin catálisis. Debido a temperatura y presión altas, esta tecnología se ha limitado a aplicaciones prácticas. Para mejorar las condiciones de operación, el desarrollo de un método suave se ha convertido en una nueva tendencia para la producción de biodiesel. En este caso, se estudió la transesterificación del aceite de soja en metanol sub crítico con una pequeña cantidad de catalizador de silicato de sodio (Na_2SiO_3) para obtener biodiesel. El Na_2SiO_3 como catalizador puede mejorar la transesterificación del aceite de soja en metanol supercrítico. Las variables que afectan al Éster metílico de ácidos grasos (FAME) durante la reacción de transesterificación, es la temperatura de reacción, el contenido de catalizador, la velocidad de reacción y la relación molar de aceite de soja a metanol. Los resultados de la prueba muestran que un rendimiento FAME del 95,6% fue alcanzada cuando la reacción se realizó con un contenido de catalizador de 0,5% en peso a 220°C durante 30 min. (Zhong, Zhen, Peng, Long, & Hua, 2010)

El biodiesel es un biocombustible hecho de productos naturales renovables como grasas de animales y aceites vegetales. La producción de biodiesel en el Perú está avanzando exitosamente con el desarrollo y prueba de modelos tecnológicos de bajo costo para la producción de biodiesel a pequeña escala a partir de aceites usados y de especies oleaginosas nativas e introducidas (Arteaga, Siche, Pagador, & Cáceres, 2010)

La energía es la base de todos los sectores económicos (agricultura, industria y servicios), además del progreso científico. La situación energética actual se encuentra marcada, como años atrás, por el incremento de la demanda energética. A la elevada demanda energética de Estados Unidos y Europa se ha sumado un creciente consumo de energía por parte de los países en vías de desarrollo como pueden ser China e India que para el período 2010–2040 se prevé doblen su gasto energético, mientras que la demanda mundial se prevé que aumente en un 56 %. (Leung, Wu, & Leung, 2010)

2.4. Bases Teóricas

2.4.1. Biodiesel

Biodiesel, definido como una mezcla de ésteres monoalquílicos de (principalmente ésteres metílicos o etílicos de ácidos grasos FAME (FAEE)) derivadas de la alimentación de lípidos reticulables, tales como aceite vegetal o grasa animal, es el más comúnmente utilizado biocombustible renovable para motores de combustión interna. La principal ventaja del combustible biodiesel en la combustión interna de motores es en mejorar la calidad de gases de emisión y el hecho de que no contribuye a un aumento del nivel de dióxido de carbono en la atmósfera. Además, el biodiesel tiene un alto punto de inflamación relativamente alto (Valor medio de 150°C), lo que facilita el manejo, transporte y almacenamiento y su biodegradabilidad contribuyen a la seguridad ambiental (Glisic & Orlović, 2014).

2.4.2. Producción de Biodiesel

Existen varias tecnologías para la producción del biodiesel. Los aceites de origen vegetal y grasas animales son las materias primas apropiadas para ser sometidas a procesos de transformación química, que permiten reducir su viscosidad y obtener un producto con propiedades adecuadas para ser utilizado como combustible en motores de combustión interna a diésel. Existen muchos procedimientos para realizar esta conversión, entre ellos se destacan: El uso directo de aceites vegetales con mezclas de diésel fósil, micro emulsión, pirolisis de aceites vegetales y transesterificación de aceites vegetales.

2.4.2.1. Uso directo y mezclas de aceites vegetales.

El uso de aceites vegetales como combustibles alternativos ha sido utilizado desde el año 1900, cuando el inventor de motor a diésel Rudolph Diésel, probó por primera vez el aceite de maní en un motor de compresión. Las experiencias de uso directo de aceites vegetales y/o en mezclas con sus referentes fósiles han sido poco exitosas, dado que el principal problema radica en la alta viscosidad de los aceites vegetales (oscila entre 35cP y 40cP medida a 40°C), lo cual dificulta la atomización del combustible y por tanto la inyección de combustibles se ve comprometida. Otros

factores presentes que podrían limitar el uso directo como combustible son los siguientes: Alto contenido de ácidos grasos libres, posible formación de gomas debido a la oxidación y a la polimerización durante almacenamiento y la posible formación de carbón, entre otras (Rincón & Silva, 2014)

2.4.2.2. *Micro emulsión de aceites vegetales*

La formación de micro emulsiones constituye una solución potencial para resolver el problema de alta viscosidad del aceite vegetal. La micro emulsión se define como una dispersión coloidal en equilibrio de micro-estructuras de un fluido, las cuales son ópticamente isotrópicas, con dimensiones que varían en un rango de 1-150 nm y formadas espontáneamente a partir de la mezcla de dos fluidos generalmente inmiscibles. Los combustibles basados en micro emulsiones, se denominan como combustibles híbridos. Las micro-emulsiones están constituidas por tres fases o componentes plenamente identificados: la fase aceitosa, la fase acuosa y un tenso activo. En las micro-emulsiones de aceites vegetales se identificaron obstrucciones en las boquillas del sistema de inyección, por la adherencia irregular de sedimentos, también se ha evidenciado la formación de grandes depósitos de carbono, como una consecuencia de una combustión incompleta en el motor (Rincón & Silva, 2014).

2.4.2.3. *Pirolisis de aceites vegetales*

La pirolisis es la conversión de una sustancia orgánica en otra por medio de calor y en ausencia de oxígeno. El material sometido a pirolisis puede ser aceite vegetal, grasa animal, ácidos grasos naturales o ésteres metílicos de ácidos grasos. La conversión de aceites vegetales y grasas animales (compuestos principalmente por triglicéridos) utilizando reacciones de craqueo térmico, presenta una tecnología promisorio para la producción del biodiesel, en donde los productos obtenidos durante el tratamiento térmico son químicamente similares a los combustibles derivados del petróleo, principalmente gasolina y diésel regular. La pirolisis de triglicéridos puede tomar diferentes rutas para su desarrollo, en la Figura 2 se observa la complejidad debido a muchas estructuras presentes y a la multiplicidad

de las posibles reacciones que pueden ocurrir entre la mezcla de triglicéridos (Rincón & Silva, 2014, pág. 236) .

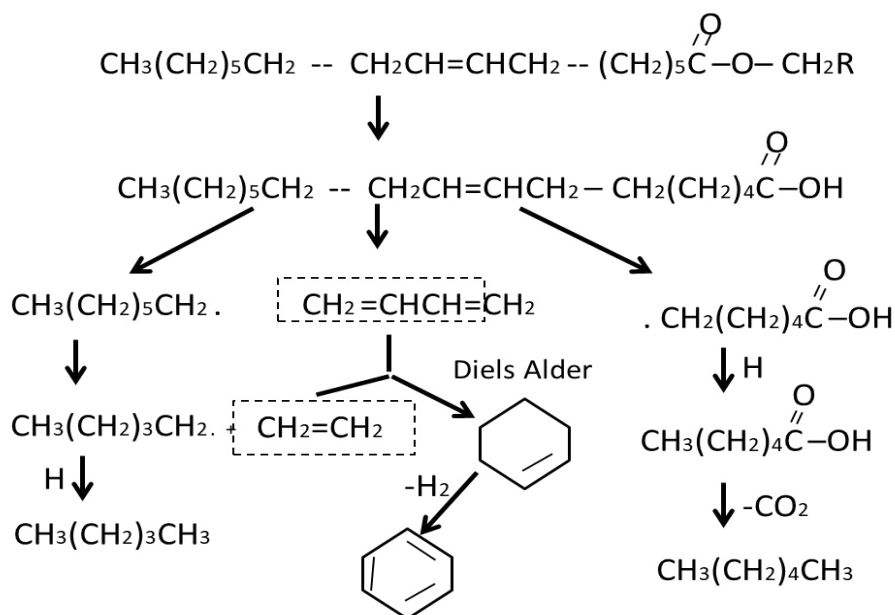


Figura 2. Mecanismo de la descomposición térmica de triglicéridos. Fuente. Rincón & Silva (2014)

2.4.2.4. Transesterificación de aceites.

La tecnología más común para la producción de biodiesel es la transesterificación de aceites vegetales (triglicéridos) en presencia de un alcohol y un catalizador. Como producto principal se obtiene el biodiesel (etil ésteres de ácidos grasos, FAEE) FAME para ésteres de alcohol metílico y la glicerina como subproducto. La reacción de transesterificación básica se ilustra en la Figura 3.

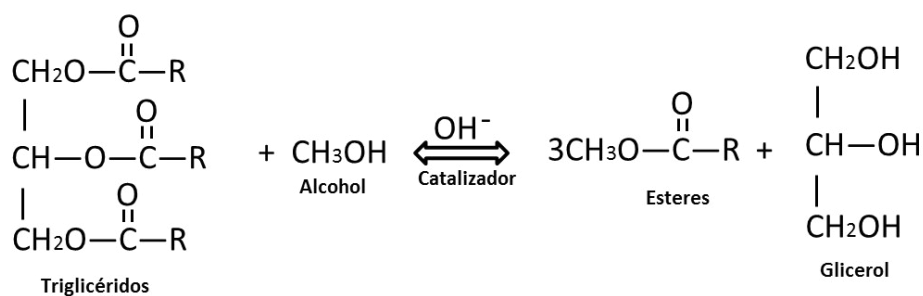


Figura 3. Reacción de transesterificación de triglicéridos con alcohol metílico. Fuente. Rincón & Silva (2014)

El primer paso consiste en la conversión de triglicéridos a di-glicéridos, seguido por la conversión de di-glicéridos a mono-glicéridos y de mono-glicéridos a glicerol. Entre las variables operativas más relevantes que afectan la reacción de transesterificación se encuentra: la temperatura de reacción, tiempo de reacción, la presión, la relación de alcohol y aceite, la concentración y tipo de catalizador, la intensidad del mezclado y el tipo de materia prima.

Generalmente, el alcohol y los triglicéridos no son miscibles para formar una sola fase de mezcla. Por lo tanto, existe una mínima superficie de contacto entre estos dos componentes, lo cual conduce a una reacción de transesterificación bastante lenta. La utilización de catalizadores permite mitigar este inconveniente mejorando el área de contacto entre las fases reactantes, por consiguiente las velocidades de reacción y rendimiento a biodiesel se ven favorecidos. (Rincón & Silva, 2014, pág. 237)

2.4.2.5. Producción catalítica de biodiesel.

Los aceites vegetales pueden ser transesterificados por calentamiento de los mismos con un alcohol y catalizador. Los catalizadores utilizados en la producción de biodiesel se clasifican en dos categorías generales: homogéneos y heterogéneos. Si el catalizador permanece en la misma fase (líquido), a la de los reactivos durante la transesterificación, la reacción se considera catalítica y homogénea, mientras que si el catalizador permanece en diferentes fases líquidas (líquidos inmiscibles, sólido o gaseoso) a la de los reactivos, el proceso se considera como una transesterificación catalítica heterogénea. El proceso de transesterificación de aceites vegetales, puede llevarse a cabo con diferentes alcoholes (metanol, etanol y butanol), así como en presencia de catalizadores, algunos homogéneos tales como: hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y ácido sulfúrico y otros de carácter heterogéneo como: lipasas, CaO y Mg O principalmente (Rincón & Silva, 2014, pág. 238)

2.4.2.6. Catálisis ácida.

La transesterificación es catalizada por ácidos de Bronsted como el sulfónico o el sulfúrico: las conversiones a ésteres son elevadas, superando el 99%, pero la velocidad de reacción es lenta, sobrepasando en algunos casos las tres horas para condiciones normales. Además, se requieren temperaturas superiores a los 100°C, la separación del glicerol es difícil de realizar y se requieren materiales de construcción resistentes para los equipos (CORPODIB, s.f.)

2.4.2.7. Catálisis con lipasas.

Las enzimas hidrolíticas se han aplicado en las síntesis químicas gracias a su estabilidad, tolerancia a los solventes y a que no requiere de coenzimas. La aplicación de este método aún no es viable comercialmente, debido a que posee cinéticas relativamente lentas, y las condiciones de operación son bastante rigurosas (CORPODIB, s.f.).

2.4.2.8. Catálisis heterogénea

Se han probado polímeros con unidades químicas que proporcionan sitios activos básicos no iónicos, como poliestireno/divinilbenceno, poliuretanos y alquilguanidinas soportadas, entre otros, los cuales presentan la ventaja, de que el catalizador no se incluye como una impureza y la cinética de separación de los productos es rápida. A pesar de esto, el método no es viable para grandes volúmenes de producción, pues es muy susceptible a las impurezas, y el catalizador es costoso (CORPODIB, s.f.).

2.4.2.9. Catálisis alcalina.

Los catalizadores básicos homogéneos proporcionan velocidades de reacción mayores que los catalizadores heterogéneos. Sin embargo, los procesos de separación son considerablemente costosos debido a que tienden a formar emulsiones y requieren del uso de 1 a 6 % en peso de catalizador para alcanzar buenos

rendimientos (hasta un 98 %) (Salmón, 2012). En el (cuadro 2) se resume experiencias de catálisis homogénea.

Cuadro 2. Experiencias realizadas por diferentes autores por el método de catálisis homogénea para obtener biodiesel.

Catalizador	T °C	Tipo de Alcohol (relación molar alcohol/ aceite)	Catalizador	Tiempo reacción (Minutos)	Rendimiento %	Referencia
NaOH	60	Etanol (1:5 - 7:1)	0,5-0,7%	120	96%	Bulla et al., 2014
NaOH	60	Metanol (6:1)	1%	90	96% (pollo) 91,2% (cerdo)	Tejada et al., 2013
H ₂ SO ₄ NaOH	60	Metanol (40:1)	1-15	360-600	43.74%	Marcano et al., 2014
H ₂ SO ₄ NaOH	60	Metanol (5:1 y 6:1)	1,8- 2 gr/l	90	93%	Medina et al, 2015
H ₂ SO ₄ KOH	60 50- 90	Metanol 20% (v/v) 20%	0,21% 0,21%	150 40-120	94,5%	Arteaga et al., 2010

Fuente. Sanaguano (2017)

En general, los catalizadores básicos son mejores que los ácidos porque la reacción es más rápida. Por otro lado, un catalizador alcalino puede causar la formación de una emulsión al aumentar la viscosidad de la solución resultante durante el consumo del catalizador. Es muy importante que la solución del catalizador y el alcohol se utilicen de inmediato para evitar la absorción de humedad y por lo tanto mantener la actividad del catalizador. (Salmón, 2012).

2.4.2.10. Catálisis supercrítica.

En este método los reactivos se llevan a las condiciones críticas del alcohol (generalmente metanol), y se cargan al reactor. La cinética es 10 veces más rápida, con conversiones superiores al 99%. Posee como desventajas las condiciones extremas de operación (350°C y 30Mpa), que lo hacen inviable para la producción a gran escala (CORPODIB, s.f.).

El método supercrítico (SCM) tiene poderosas ventajas sobre las técnicas convencionales, tales como velocidades de reacción rápidas, flexibilidad de la materia prima, eficiencia de producción y beneficios con el medio ambiente. Sin embargo, la aplicación de esta metodología tiene algunas limitaciones, como las condiciones de operación (temperatura y presión elevada y mayores cantidades de alcohol), lo que resulta altos costos de energía y degradación de los productos generados.

La literatura actual apunta alternativas para reducir los costos de operación y la degradación del producto. Tales estrategias son: (I) adición de co-disolventes; (II) uso de catalizadores heterogéneos; (III) un proceso de dos etapas con eliminación de glicerol en la primera etapa; (IV) un proceso en dos etapas que comprende hidrólisis de triglicéridos en agua sub crítica y posterior esterificación de ácidos grasos; (V) el uso de diferentes configuraciones de reactores con una transferencia de masa aumentada que funciona en modo continuo (reactor de microrreactor o de lecho relleno) (Da Silva & Oliveira, 2014).

La transesterificación de aceites vegetales en metanol supercrítico se lleva a cabo sin el uso de catalizador. Las variables más importantes que afectan el rendimiento de metil ésteres en la reacción de transesterificación son: Relación molar de alcohol a aceite vegetal y temperatura de reacción. Los aceites de cocina como materia prima, es una opción para disminuir el costo de biodiesel. El metanol supercrítico tiene un alto potencial tanto para la transesterificación de triglicéridos y la metil esterificación de ácidos grasos libres a metil esterres. En este método, el rendimiento de la conversión aumenta a 95% en 10 minutos. La viscosidad del aceite vegetal (27,2-53,6 mm²/s) en los esterres metílicos del aceite vegetal se reduce a (3,59-4,63

mm²/s). Los valores de punto de inflamación de los ésteres de metílico de aceite vegetal son muy inferiores a los de los aceites vegetales (Demirbas, 2005).

2.4.2.11. Catálisis sub crítica.

Según (Glisic & Orlović, 2014), la transesterificación sub crítica es un método prometedor para la producción de biodiesel, así como la flexibilidad de la materia prima, la eficiencia de la producción y los beneficios ecológicos. Además, la disminución de la temperatura y la presión (< 240 °C y < 8.0 MPa) la síntesis en condiciones sub crítica pero con la ayuda de un catalizador heterogéneo también podría ser la tecnología deseable para la producción de biodiesel.

La producción de biodiesel totalmente compatible con normas estándar EN 14214: 2012 o ASTM 6751-12 es una tarea muy difícil. Para reunir las dos normas el biodiesel deberían tener un máximo de 0,7% de Glicéridos y glicerol. Por lo tanto, las altas etapas de conversión y purificación son las más importantes para la producción de biodiesel. Un gran exceso de metanol es necesario a alta presión y temperatura para alcanzar la miscibilidad completa de metanol y aceite vegetal. La creación de digliceridos y monogliceridos durante la alcoholólisis de triglicéridos, junto con FAME / FAEE y glicerol que contienen los productos finales de la reacción hacen este sistema muy complejo para el análisis de la fase de equilibrio.

2.4.3. Materias Primas para la producción de biodiesel

La materia prima para la producción de biodiesel incluye aceites vegetales, grasas animales y, más recientemente, otros organismos como micro algas y cianobacterias. Las grasas, aceites y ceras naturales son productos naturales que pertenecen al grupo de los compuestos orgánicos denominados lípidos. Estos compuestos se encuentran formando parte de las células y tejidos animales y vegetales, y presentan como propiedad fundamental y diferenciadora su escasa solubilidad en agua. Están mayoritariamente constituidos por triglicéridos: tres ácidos grasos se encuentran esterificados en los tres grupos alcohol de una glicerina, ver (Figura 4). (San Miguel & Gutiérrez, 2015, pág. 289)

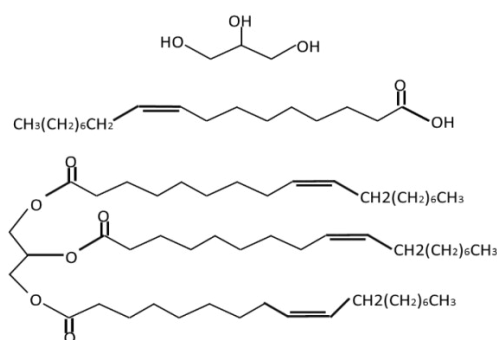


Figura 4. Estructura de la glicerina, ácido oleico y triolina. Fuente. San Miguel & Gutiérrez (2015)

Los aceites vegetales y grasas animales son mezclas de triglicéridos simples y mixtos, conteniendo diferentes de ácidos grasos. La diversidad entre aceites y grasas está determinada por los ácidos grasos unidos a la glicerina (ver Cuadro 3).

Cuadro 3. Perfil de ácidos grasos de los aceites vegetales convencionales.

Tipo de ácido graso	Contenido promedio de ácidos grasos en porcentaje por peso (%/p)								
	Colza		Soya		Girasol		Palma		
	Bajo Erúxico	Alto Erúxico			Normal oleico	Alto oleico	Normal	Oleína	Estearina
Saturados	C12:0	-	-	-	-	-	0,23	0,2	0,3
	C14:0	0,1	-	0,1	-	-	1,09	1	1,5
	C16:0	3,9	4,0	10,8	6,2	5,3	44,0	39,8	60,1
	C18:0	1,3	1,0	4,0	4,7	3,8	4,54	4,4	5
	C20:0	0,6	1,0	-	0,2	-	0,38	0,4	0,3
	C22:0	0,4	0,8	-	0,1	-	-	-	-
	C24:0	0,3	0,3	-	0,1	-	-	-	-
	Total	6,6	7,1	14,9	11,3	9,1	50,34	45,8	67,2
Monoinsaturados	C16:1	0,2	0,3	0,3	0,2	-	0,12	0,2	0,1
	C18:1	61,4	14,3	23,8	20,4	89,1	39,15	42,4	26,3
	C20:1	1,5	10	0,2	-	-	-	-	-
	C22:1	0,1	45,1	-	-	-	-	-	-
	C24:1	-	-	-	-	-	-	-	-
	Total	63,2	69,7	24,3	20,6	89,1	39,27	42,6	26,4
Poliinsaturados	C18:2	28,1	14,1	53,2	68,1	1,8	10,12	11,2	6,1
	C18:3	2,1	9,1	7,6	-	-	0,37	0,4	0,3
	Total	30,2	23,2	60,8	68,1	1,8	10,49	11,6	6,4
Insaturados totales		93,4	92,9	85,1	88,7	90,9	49,76	54,2	32,8

Fuente. Sahidi (2005), citado por Benjumea, 2009.

Estas diferencias se deben a:

El número de átomos de carbono: normalmente, pueden encontrarse ácidos grasos formados por 4 hasta 24 átomos de carbono.

La presencia de dobles enlaces en la molécula: los ácidos grasos formados únicamente por enlaces simples predominan en las grasas animales (excepto el aceite de coco). Las insaturaciones son comunes en las grasas de origen vegetal, aunque el aceite de pescado presenta ácidos grasos poliinsaturados. En la mayor parte de los ácidos grasos no saturados existe un doble enlace entre los carbonos 9 y 10. Los ácidos grasos que contienen dos o más dobles enlaces, no se hallan conjugados sino que se hallan separados por un grupo metileno.

La presencia de algún grupo polar en la cadena grasa: como el grupo hidroxilo en el ácido recinoleico, principalmente en el aceite de recino y en la pepita de uva, o un grupo carbonilo en el ácido lícnico.

Junto a los triglicéridos los aceites y grasas contienen pequeñas cantidades de ácidos grasos libres, de mono glicéridos y de diglicéridos. La presencia en mayor o menor proporción de estos componentes influye en la naturaleza y calidad del aceite o grasa. Además, las grasas y aceites contienen pequeñas cantidades de vitaminas, fosfátidos

(lecitinas), esteroides (colesterol o fitoesterol), colorantes (carotenos, clorofilas, xantofilas), hidrocarburos y agua. Estas sustancias son insaponificables.

Los aceites convencionales (aceite de soya, palma, girasol y colza principalmente) son utilizados para la producción de biodiesel. Debido al gran aumento de la demanda de este combustible y a la controversia “combustible o alimento” generada en los últimos años, se está tratando de reemplazarlos por otros aceites alternativos como la jatropha, pongamia, dando lugar al biodiesel de segunda generación (San Miguel & Gutiérrez, 2015, págs. 289-290).

2.4.3.1. Aceite de fritura.

La fritura es un proceso físico-químico complejo que puede afectar significativamente la composición química del aceite original. Las condiciones en que se desarrolle el proceso pueden promover reacciones de diverso tipo como: hidrólisis (formación de ácidos grasos libres, glicerol libre, mono y diglicéridos), oxidación (formación inicial de hidroperóxidos y posterior de aldehídos, cetonas, hidrocarburos, alcoholes entre otros) y polimerización (formación de dímeros o polímeros a partir de radicales libres provenientes de los enlaces dobles enlaces de los ácidos grasos). La mayoría de compuestos formados por las reacciones mencionadas son de naturaleza polar y se pueden retirar del aceite frito mediante la adsorción con sólidos porosos naturales o sintéticos (Benjumea, Santamaria, & Ríos, 2009).

Las altas temperaturas que se utiliza (180°C aproximadamente) producen una acelerada penetración de calor, llevando a una rápida elaboración de alimentos. Sin embargo, debido a las altas temperaturas, los aceites y grasas sufren complejos procesos de degradación.

El aceite de fritura sufre deterioro al aumentar su tiempo de uso, ocurren un gran número de reacciones complejas que repercuten en una disminución de la calidad nutricional del alimento y en un aumento de la formación de compuestos tóxicos en el aceite, tales como polímeros, monómeros de ácidos grasos y compuestos polares que migran al alimento y son ingeridos por el consumidor (Abreu et al., 2017).

Los ácidos grasos encontrados en los análisis cromatográficos de mezclas de aceites de fritura corresponde a: palmítico (C16), palmitoléico (C16:1), margárico (C17), esteárico (C18), oleico (18:1), linoleico (C18:2), linolénico (C18:3), araquidónico (C20:0), behénico (C22:0). En mezclas de aceites vegetales y animales el ácido palmítico se encuentra en mayor proporción y el palmitoleico, el esteárico, el C20 y C22 se encuentran en menor proporción en las mezclas de aceites vegetales, mientras que el C18:1 está en mayor proporción (Valencia et al., 2002).

Entre las materias primas alternativas para la producción de biodiesel se destaca a los residuos grasos animales y vegetales, por ser una materia prima barata, además, que su utilización evita costos de tratamiento como residuos. Algunos autores han determinado que la materia prima representa aproximadamente entre 75 y 88% del costo total de producción del biodiesel, por lo que es necesario reducir estos costos para generar un producto competitivo en el mercado (Medina, Chávez, & Jáuregui, 2012). Una opción llamativa es la producción de biodiesel a partir de aceites de fritura usados. Dicha alternativa permite utilizar materia prima de bajo costo que los aceites refinados y, a la vez, facilita la disposición final de un residuo con alto potencial contaminante (Benjumea, 2009).

2.4.3.2. Alcohol.

El alcohol es uno de los insumos principales para la producción de biodiesel, este representa un volumen de 10 a 15% de los insumos consumido. Entre los más importantes están el metanol y etanol, sin embargo, se ha demostrado mayor dificultad durante la síntesis de biodiesel cuando se usa etanol como medio de reacción debido a las emulsificaciones causadas por el mismo (Jeong, 2008). El metanol es uno de los alcoholes más utilizados debido a su alta reactividad y bajo costo; además los ésteres metílicos presentan mejores propiedades (menor viscosidad, punto de nube a temperaturas más bajas, por ejemplo) de acuerdo a las necesidades de los motores en comparación de los ésteres producidos con alcoholes superiores (Medina et al., 2012).

2.5. Obtención de biodiesel por transesterificación por el método sub crítico

La producción de biodiesel en temperatura y presión cerca o por encima de los valores críticos de los alcoholes (alcoholismo sub crítico y supercrítico) ha sido enfocada recientemente, ya que tiene el potencial para resolver problemas asociados con la calidad del material de entrada y la robustez del proceso. Además, la existencia de una fase pseudo homogénea es crucial para obtener una alta tasa de reacción entre un alcohol y triglicéridos (Sin el uso de un catalizador) que se podía realizar en condiciones sub críticas o supercríticas (Glisic & Orlović, 2014).

En el (Cuadro 4), se resumen experiencias realizadas por varios autores que han utilizado el método sub crítico y supercrítico para obtener el biodiesel, en el cual se observa el tipo de alcohol con sus respectivas cantidades que utilizaron para la reacción, en algunos casos el tipo de catalizador y sus porcentajes, el tiempo de reacción y rendimiento.

Cuadro 4. Experiencias realizadas para obtener el biodiesel en condiciones sub crítica y supercríticas.

Catalizador	Temperatura	Alcohol	Presión	Tiempo (minut)	Rendimiento (%)	
KOH (513mg/kg)	200°	Metanol (11,9:1)	1,5 MPa	38	85,5%	(Jiang, y otros, 2014)
Na ₂ SiO ₃ (0,5%)	220°	Metanol (12:1 a 42:1)		30	95,6%	Zhong et al., 2010
	Subcriticas	Metanol(40:1 a 42:1)	1,5-5 MPa			
	150°-210°	Metanol	20-28 MPa	10 horas	97% 100%	- Glisic y Orlović, 2014
	Supercriticas 270° - 350°	(45:1)				
	250-340	Etanol(9:1 a 50:1)	63-200 bares	11-50		Leandro, 2014
	270-400	Metanol (40:1)	20 MPa	3-30	96%	Farobie & Matsumura, 2015
	270-400	Propanol (40:1)	20 MPa	5-30		(Farobie et al., 2016)

Fuente. Sanaguano (2017)

2.6. Biodiesel como Combustible

El biodiesel es una alternativa de combustible más limpio en comparación con los derivados del petróleo, caso del combustible diésel. Algunos estándares de biodiesel son: ASTM D6751 (Sociedad Americana para Pruebas y Materiales, ASTM) y la Norma Europea EN 14214. El (cuadro 5) muestra un comparativo de algunas

propiedades fisicoquímicas más relevantes del biodiesel y diésel fósil como dos de los principales combustibles del transporte.

Cuadro 5. Normas ASTM de cantidades máximas permitidas en el diésel y biodiesel.

Propiedad	Diésel	Biodiesel
Norma	ASTM D 975	ASTM D 6751
Composición	HC (C ₁₀ -C ₂₁)	FAME (C ₁₂ -C ₂₂)
Viscosidad cinemática (mm ² /s a 313°K)	1,9 - 4,	1,9 - 6,0
Gravedad específica (g/ml)	0.85	0,88
Punto de ignición (°K)	333 - 353	373 - 443
Punto nube (°K)	258 - 278	270 - 285
Punto de fluidez	238 -258	258 - 289
Humedad (% vol.)	0.05	0.05
Carbón (% peso)	87	77
Hidrógeno (% peso)	13	12
Oxígeno (% peso)	0	11
Azúfre (% peso)	0,05	0,05
Número de cetano	40-45	48 -60

Fuente: (Rincón & Silva, 2014)

La norma ASTM D6751 es de Estados Unidos y ha sido implementada en varios países alrededor del mundo. Las especificaciones ASTM define al biodiesel como un combustible compuesto de ésteres mono-alquílicos de ácidos grasos de cadena larga, derivado de aceites vegetales o grasas animales. Además, la especificación ASTM es para el biodiesel que será utilizado para mezclas con biodiesel de origen fósil en proporción de 20% o menos, y no se la debe considerar como especificación de biodiesel puro (B100) que pueda ser comercializado como combustible en sí mismo (Ganduglia, 2009). La norma ASTM termina siendo un juego de normas más sólidas y más neutrales en cuanto al comercio que las que pueda ver en otras organizaciones normativas. Cuando la gente contempla una norma de la ASTM, sabe que es sólida — es el patrón oro para los combustibles en todo el mundo (Kessel , 2009)

2.6.1. Beneficios del biodiesel

(Castells X. E., 2012), elabora una correlación de diferentes factores que inciden en los beneficios del biodiesel, en estos incluyen sus beneficios de índole operativo, medio ambiental y energético, como se presenta en el Cuadro 6.

Cuadro 6. Principales beneficios del biodiesel

Técnico Operativos	Medio Ambientales	Energéticos
El transporte el almacenamiento y el manejo son más fáciles al tratarse de un producto no peligroso y sin riesgo de explosión.	Puesta en práctica de la ecología industrial, cerrado el ciclo de un residuo altamente contaminante mediante su valorización para obtener un recurso energético	Obtenido a partir de materias primas renovables.
Presenta gran flexibilidad, ya que puede ser mezclado en cualquier proporción con el gasóleo convencional.	Presenta un mínimo contenido de Azufre.	Diversificación de las fuentes de energía.
Los motores no necesitan modificaciones para su uso.	Es un producto que se descompone biológicamente.	Reducción de la dependencia de los combustibles sólidos.
Mejora la capacidad lubricante del Combustible convencional.	Reduce las emisiones contaminantes de los combustibles convencionales, debido a la baja concentración de CO ₂ y SO ₂ en las emisiones de humos.	Posee un importante poder lubricante, por lo que puede ser considerado un aditivo para mejorar la lubricidad. Además, el gasoil sin azufre pierde cualidades lubricantes y para suplir dicha falencia, deben usarse aditivos.
Está libre de sulfuro, benceno y aromatizantes potencialmente cancerígenos.	Contribuye a la mejora en la conservación de la vegetación, los monumentos y fachadas históricas son afectados por los gases que expulsan los combustibles convencionales, lo que implica una mejora en la calidad de vida de los ciudadanos.	-
Posee productos derivados del residuo de su proceso como glicerina y fertilizantes orgánicos.	-	-
Ahorro de la depuración de aguas residuales (entorno al 25%), por la reducción de aceites vertidos.	-	-

Fuente. Castells (2012)

2.6.2. Propiedades y Composición Elemental del Biodiesel

El biodiesel tiene un número de cetano más alto (alrededor de 50) que el diésel; el número de cetano es un indicador de calidad del combustible. Una combustión de calidad ocurre cuando produce una combustión rápida seguida de una combustión uniforme. Cuanto más alto es el número de cetano, menor es el retraso de la ignición y mejor es la calidad de la combustión. En síntesis, el número de cetano, es un indicador de la eficiencia de la reacción que se lleva a cabo en los motores de combustión interna, en el biodiesel es una de las propiedades más relevantes, en donde la estructura de los metil ésteres de ácidos grasos (FAME) juega un rol importante en la determinación y mejoramiento de esta propiedad. (Rincón & Silva, 2014)

Otra propiedad relevante del biodiesel es la viscosidad cinemática, la cual afecta notablemente la operación de inyección del combustible en el motor, particularmente a bajas temperaturas, en donde el aumento de la viscosidad afecta a la fluidez del combustible y dificulta la atomización en los inyectores, afectando la dispersión del combustible en la cámara de combustión del motor. El (Cuadro 7) presenta la composición elemental presentes en el biodiesel y en el diésel fósil.

Cuadro 7. Composición elemental y compuestos en el biodiesel y diésel fósil

Composición (%)		
Elementos	Biodiesel	Diésel
Carbono (C)	79,6	86,4
Hidrógeno (H)	10,5	13,6
Oxígeno (O)	8,6	-
Nitrógeno (N)	1,3	-
Relación C/H	7,6	6,5
Compuestos		
n- Alifáticos	15,2	67,4
Olefínicos	84,7	3,4
Aromáticos	-	20,1
Nafténicos	-	9,1

Fuente. Rincón & Silva (2014).

Debido a la presencia de oxígeno, el biodiesel es ligeramente más polar que el diésel y presenta un poder calorífico menor que el diésel fósil. El biodiesel tiene un poder calorífico inferior que es 12% menor (alrededor de 16000 BTU/Lb) en comparación con el diésel (18300 BTU/Lb). Dado que el biodiesel presenta pequeñas diferencias en contenido energético con el diésel fósil, puede ser utilizado como combustible puro o mezclado en cualquier proporción con el diésel para uso en motores diésel (Rincón & Silva, 2014)

2.6.3. Ventajas y desventajas del biodiesel

Algunas de las ventajas del biodiesel como combustible son: su portabilidad, disponibilidad, renovabilidad, una mayor eficiencia de combustión, menor contenido de azufre y aromáticos, mayor número de cetano y más alto grado de biodegradabilidad. Las principales desventajas son: mayor viscosidad, menor contenido de energía, el aumento del punto de nube que puede inducir a la formación de gomas en climas fríos, mayores emisiones de óxido de nitrógeno, incremento de coquización en el sistema de inyección del motor y mayor desgaste del mismo, entre otros. Algunas ventajas del biodiesel en términos de seguridad, tiene que ver con un punto de ignición superior a 150°C comparado con 77°C para el diésel (Rincón & Silva, 2014)

2.6.4. Desempeño ambiental del Biodiesel

La Agencia de Protección Ambiental (EPA, por sus siglas en inglés) evaluó el impacto de las emisiones generadas de biodiesel a partir de aceite de soya y mezclas tipo B20 (20% biodiesel y 80% diésel de petróleo). De acuerdo a la evaluación se observa una reducción del 10,1% del total de material particulado generado por la combustión diésel fósil, se evidencia una reducción de 21,1% de hidrocarburos no quemados y 11% menos de emisiones de CO generadas con el combustible diésel fósil. No obstante, la mezcla de biodiesel B20 presenta un aumento del 2% de las emisiones de NOx con respecto a la línea de base fósil. Cuando se usa biodiesel puro B100 en el sector del transporte, en donde se podría alcanzar una reducción de 80% de emisiones de CO₂ equivalentes generadas por su equivalente fósil (Rincón & Silva, 2014).

Según (Caselles, Gómez, Molero, & Sardá, 2015, pág. 561) los beneficios medioambientales que se logran con la utilización de biodiesel son:

- No daña el ambiente;
- Se produce a partir de materias primas renovables;
- No contiene benceno ni otras sustancias aromáticas cancerígenas;
- No contiene azufre;
- Es fácilmente biodegradable y en caso de derrame no contamina los suelos ni los acuíferos;
- Reduce las emisiones de sólidos y gases;
- No es una materia peligrosa, tiene un punto de inflamación por encima de 110°C;
- No necesita un almacenamiento especial;

2.6.5. Espectroscopia Infrarroja

La radiación infrarroja es la radiación electromagnética de longitudes de onda más altas (menores frecuencias) que la de la luz roja; una longitud de onda típica es de alrededor de 1000 nm correspondiente a una frecuencia de unos 3×10^{14} Hz, que es comparable a la energía con la cual las moléculas vibran. Por esta razón, las moléculas pueden absorber radiaciones infrarrojas y excitarse vibracionalmente (Atkins & Jones, 2007)

Las vibraciones moleculares se producen en la región del infrarrojo del espectro electromagnético, y los grupos funcionales tienen frecuencias características de absorción, las frecuencias más interesantes están en el intervalo que va desde 2,5 hasta 16 μm ; sin embargo, en espectroscopía infrarroja es común utilizar la longitud de onda, y en este caso el intervalo es de 4000 a 625 cm^{-1} . Algunos ejemplos de vibraciones típicas están centradas en 2900 cm^{-1} para la vibración de enlaces C-H de alquenos, 1600 cm^{-1} para la vibración del enlace N-H de los grupos amino, y 2200 cm^{-1} para la vibración de los enlaces triples de alquinos. En un espectrómetro IR hay una fuente de IR, que cubre el intervalo total de frecuencias del aparato, y que se divide en dos haces de igual intensidad. Un haz para atreves de la muestra y el otro

de usa como referencia para ser comparado con el primero (Ibarra & Inmaculada, 2006)

2.6.6. Cromatografía de gases

La cromatografía de gases, se ha convertido en uno de los métodos de análisis más eficaces con los que cuenta el químico. Esta técnica permite la separación de cantidades extremadamente pequeñas de material, del orden de 10^{-4} a 10^{-6} gramos. Los análisis cuantitativos se efectuar muy fácilmente. La posibilidad de usar columnas más largas, produciendo un mayor número de platos teóricos, aumenta la eficacia de la separación más allá de cualquier otra técnica disponible. La técnica es aplicable dentro de un amplio campo de temperaturas (-70 a 500°C), lo cual posibilita la cromatografía de productos con un amplio campo de volatilidad. Los análisis por cromatografía de gaseosa requiere muy poco tiempo, si se los compara con otros métodos analíticos (Pasto & Jhonson, 2003)

En cromatografía de gases (CG), la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de una fase móvil de un gas inerte. La fase móvil no interacciona con las moléculas del analito; su única función es la de transportar el analito a través de la columna (Figura 5).

2.6.6.1. Gas portador.

Entre los gases portadores que deben ser químicamente inertes, se encuentran el helio, el nitrógeno y el hidrógeno. El intervalo de presión de entrada normalmente oscila entre 10 y 50 psi (por encima de la presión del entrono), lo que conduce a caudales de 25 a 150 ml/min con las columnas rellenas, y de 1 a 25 ml/min en las columnas abiertas.

2.6.6.2. Detectores de ionización de llama.

El detector de ionización de llama (FID) es el detector más extensamente utilizado, y por lo general uno de los más aplicables en cromatografía de gases (Skoog & Holler, 2001) . En la figura 5 se presenta el esquema de un cromatógrafo de gases.

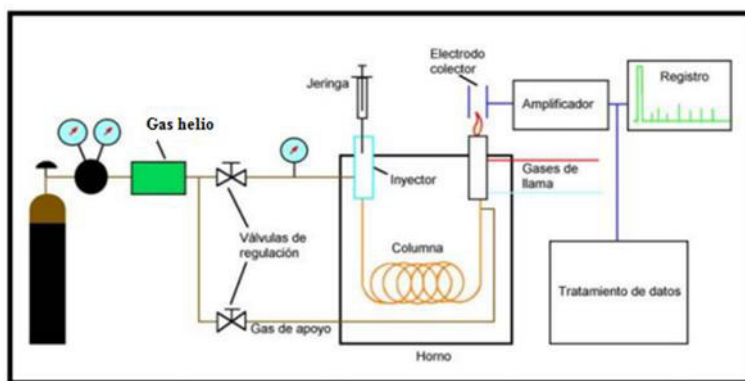


Figura 5. Esquema de un cromatógrafo de gases. Fuente. Skoog & Holler (2001)

2.7. Cinética Química

Los autores (Engel & Reid, 2007) manifiestan que, la cinética química implica el estudio de las velocidades y mecanismos de las reacciones químicas. Las descripciones termodinámicas de las reacciones químicas implican a la energía de Gibbs o Helmholtz de una reacción y las correspondientes constantes de equilibrio. Estas cantidades son suficientes para predecir las concentraciones de los reaccionantes y los productos en equilibrio, pero son de poca utilidad para determinar la escala de tiempo en la que ocurren las reacciones químicas.

La cinética química trata principalmente del estudio de la velocidad de reacción, considerando todos los factores que influyen sobre ella y explicando la causa de la magnitud de esa velocidad de reacción. Entre las numerosas razones que hacen importante su estudio, podemos citar:

1. La herramienta que permite profundizar en la naturaleza de los sistemas reaccionantes, comprender cómo se forman y se rompen los enlaces químicos, y estimar sus energías y estabilidades de procesos físico-químicos.
2. Para los procesos orgánicos, el valor de la cinética es aún mayor porque el modo en que reaccionan los compuestos sirve de guía para conocer la estructura; de esta manera la fuerza relativa de los enlaces químicos y la estructura molecular de los compuestos se pueden investigar con esta herramienta.

3. Es la base de importantes teorías sobre combustión y disolución, suministra un método para el estudio del transporte de calor y materia, y sugiere métodos para tratar fenómenos de velocidad en otros campos.

4. La cinética de la reacción es necesaria para hacer un diseño satisfactorio del equipo. Si la reacción es suficientemente rápida para que el sistema esté prácticamente en equilibrio, el diseño es muy sencillo ya que no es necesaria la información cinética y resulta suficiente la información termodinámica (García R. , 2013).

2.7.1. Cinética de las reacciones homogéneas

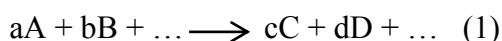
En las reacciones homogéneas todas las sustancias reaccionantes se encuentran en una sola fase: gaseosa, líquida o sólida. Por otra parte, si la reacción está catalizada, el catalizador también ha de estar presente en la misma fase. Aunque la velocidad de reacción puede definirse de diversas formas, en los sistemas homogéneos se emplea casi exclusivamente la medida intensiva basada en la unidad de volumen de fluido reaccionante. De este modo, la velocidad de reacción con respecto a un componente cualquiera A se define como

$$r_A = \frac{1}{V} \left(\frac{dN_A}{dt} \right) \text{ por reacción} = \frac{(\text{moles de A que aparecen por la reacción})}{(\text{unidad de volumen})(\text{unidad de tiempo})}$$

De acuerdo con esta definición, la velocidad será positiva si A aparece como producto, mientras que será negativa si A es un reactante que se está consumiendo; es decir, $-r_A$ es la velocidad de desaparición del reactante (Wley & Sons, 1987).

2.7.2. Velocidad de Reacción

Consideremos la siguiente reacción química



En la ecuación (1), las mayúsculas indican una especie químicas y las minúsculas representan el coeficiente estequiométrico de las especies en la ecuación ajustada. Las especies a la izquierda y a la derecha de la flecha se refieren como reactantes y

productos, respectivamente. El número de moles de una especie en cualquier momento de la reacción viene dado por

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \xi \quad (2)$$

donde n_i es el número de moles de la especie i en cualquier momento durante la reacción, n_i^0 es el número de moles de la especie i presente antes de iniciarse la reacción, ν_i relacionado con el coeficiente estequiométrico de la especie i y ξ representa el avance de la reacción y es igual a cero al comienzo de la reacción. La variable avance nos permite cuantificar la velocidad de reacción con respecto a todas las especies, al margen de la estequiometría. Para la relación descrita en la ecuación (1), los reactantes se consumen y los productos se forman durante la reacción. Para asegurar que este comportamiento se refleja en la ecuación (2) ν_i se hace igual a -1 por el coeficiente estequiométrico de los reactantes, y se hace igual a +1 al cociente estequiométrico de los productos (Engel & Reid, 2007).

La evolución en el tiempo de las concentraciones de los reactantes y los productos se cuantifican derivando ambos miembros de la ecuación (2) con respecto al tiempo:

$$\frac{dn_i}{dt} = \nu_i \frac{d\xi}{dt} \quad (3)$$

La velocidad de la reacción se define como el cambio en el avance de la relación con el tiempo:

$$Velocidad = \frac{d\xi}{dt} \quad (4)$$

Con esta definición, la relación de reacción con respecto al cambio de números de moles de una especie dada con el tiempo se obtiene relacionando las ecuaciones (3) y (4) (Engel & Reid, 2007).

$$Velocidad = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} \quad (5)$$

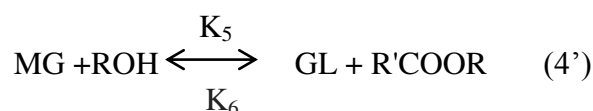
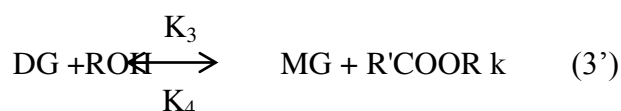
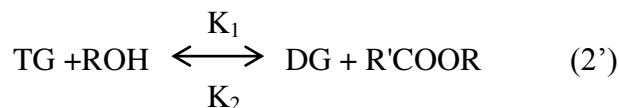
El modelo cinético del biodiesel transesterificado a partir de aceite de fritura usado es un proceso de tres pasos. En el primer paso, la concentración de triglicéridos (TG)

se convierte en concentración de di glicéridos (DG) y ésteres metílicos, que a su vez se convierten al final en mono glicéridos (MG) y ésteres metílicos en la segunda etapa. En el tercero que es el paso final, el MG se convierte en glicerol y éster metílico. En cada paso, se forma una molécula de éster metílico para cada molécula de glicérido reaccionado. Además de estos tres pasos, una reacción de derivación implicando la reacción directa de TG y metanol para producir éster metílico y glicerol también se ha considerado.

La reacción general es:



Las reacciones parciales son:



Donde, k_1 , k_2 , k_3 , k_4 , k_5 y k_6 son la constante de reacción valores hacia delante y hacia atrás de la reacción. (Krishnan & Dass, 2012)

Los estudios cinéticos en la reacción de transesterificación de los aceites proporcionan parámetros para predecir el grado de reacción en un momento dado bajo condiciones de reacción particular. La ecuación cinética generalmente incluye la determinación de la ecuación de la velocidad de reacción y constantes de velocidad así como energía de activación. Durante los últimos veinte años, siendo la reacción química de transesterificación, el medio más común de producción de biodiesel, la mayoría de los intentos en la literatura se han centrado en encontrar el mejor ajuste de los datos empíricos a modelos simples del orden de reacción (Krishnan & Dass, 2012).

Para analizar los datos cinéticos se emplean dos métodos: el *integral* y el *diferencial*. En el **método integral** se selecciona una forma de ecuación cinética. Una vez integrada esta ecuación, de su forma se deducen las coordenadas que han de tomarse para que la representación del tiempo frente a una función de la concentración sea una recta. Si los datos experimentales se distribuyen sobre una recta, decimos que es satisfactoria la ecuación cinética seleccionada.

En el **método diferencial** ensayamos directamente el ajuste de la expresión cinética a los datos, sin integración alguna. Sin embargo, como esta expresión es diferencial, antes de intentar el procedimiento de ajuste hemos de calcular los valores de $(1/V) (dN/dt)$ a partir de los datos (Levenspiel, 2004, pág. 46).

2.8. Ecuación de diseño de reactores.

Una de las tareas del ingeniero cuando está frente a una serie de operaciones que transforman ciertos insumos o materias primas mediante procesos físicos y químicos consiste en el dimensionamiento de los equipos correspondientes. En los casos en que se dan transformaciones químicas (o bioquímicas) de la materia, éstas se dan en el reactor químico. Para diseñar un reactor debe contestarse una serie de preguntas tales como: ¿qué tipo de equipo se necesita para lograr la extensión de la reacción requerida? ¿Qué condiciones de operación (temperaturas, presión, velocidades de flujo) se necesitan? La respuesta a estas cuestiones constituye el diseño del proceso del reactor (Fogler, 2006).

El análisis de costos para determinar el diseño más rentable introduce nuevos factores tales como los materiales de construcción, la prevención de la corrosión, los requerimientos de operación y mantenimiento, etc. Para optimizar los costos deberá tenerse en cuenta además la instrumentación y mecanismos de control. Más factores pueden seguir introduciéndose antes de llegar a la decisión final. No obstante en este punto se desarrollará exclusivamente el diseño del reactor, y específicamente al reactor por carga (Levenspiel, 2004).

La combinación de los procesos físicos y químicos a los efectos del diseño del reactor se hace recurriendo a las ecuaciones de las leyes de conservación de la materia y la energía para cada tipo de reactor. Para el diseño del proceso debe disponerse de información proveniente de diferentes campos: termodinámica, cinética química, mecánica de fluidos, transmisión de calor y transporte de materia.

Cuando una sustancia se transforma en otra por reordenación o redistribución de los átomos para formar nuevas moléculas decimos que se ha efectuado una reacción química. La termodinámica química suministra dos fuentes importantes de información necesarias para el diseño: el calor desprendido o absorbido durante una reacción y la extensión o conversión máxima posible de la misma. Las reacciones químicas van siempre acompañadas de liberación o absorción de calor, que se mide por el cambio de entalpía (ΔH). Por ejemplo, para la siguiente reacción:



El calor de reacción (ΔH_r) a la temperatura T es el calor transferido desde los alrededores al sistema reaccionante cuando a moles de A desaparecen para formar r moles de R y s moles de S , suponiendo el sistema a la misma temperatura y presión antes y después de la reacción. Si $\Delta H_r > 0$, la reacción es endotérmica, absorbe calor; si $\Delta H_r < 0$, la reacción es exotérmica, desprende calor. En general los efectos de la generación o absorción de calor no serán tenidos en cuenta si el reactor está operando en condiciones isotérmicas (Smith, 1991).

Cuando se va a llevar a cabo un determinado proceso que implica una reacción química (o bioquímica) además de conocerse la cinética de la reacción, debe determinarse el tipo y tamaño del reactor y las condiciones de operación más adecuadas para el fin propuesto.

El reactor discontinuo o por carga es simplemente un recipiente en el que están contenidas las sustancias mientras reaccionan; lo que se ha de determinar es la extensión de la reacción para diversos tiempos, que puede seguirse por varios caminos, por ejemplo:

- 1.- Siguiendo la marcha de la concentración de un determinado componente.

- 2.- Siguiendo la variación de alguna propiedad física del fluido, tal como la conductividad eléctrica o el índice de refracción.
- 3.- Siguiendo la variación de la presión total, en un sistema a volumen constante.
- 4.- Siguiendo la variación del volumen, en un sistema a presión constante.

El reactor discontinuo experimental suele operar isotérmicamente y a volumen constante, debido a la fácil interpretación de los resultados experimentales procedentes de las experiencias efectuadas en estas condiciones. Este reactor es un dispositivo relativamente sencillo, adaptable a experiencias de laboratorio en pequeña escala y necesita sólo pequeños instrumentos o aparatos auxiliares; es el dispositivo preferido para la obtención de datos cinéticos en sistemas homogéneos (Levenspiel, 2004, pág. 45).

2.8.1. Reactor discontinuo ideal (reactor batch)

El punto de partida para el diseño de un reactor es un balance de materia referido a determinado reactante (o producto), que se realiza sobre determinado volumen de control. En las operaciones no isotérmicas debe agregarse también el balance de energía, que está relacionado con el anterior por el término de reacción química, ya que el calor generado o absorbido es proporcional a la extensión de la reacción. No obstante para el presente caso estos aspectos no serán tomados en consideración, asumiéndose que se trabaja en condiciones isotérmicas. En un reactor discontinuo ideal no hay entrada ni salida de reactante. Se supone además que el reactor está perfectamente agitado, esto es, que la composición es la misma en todos los puntos del reactor para un instante de tiempo dado, y que opera de forma isotérmica a lo largo del tiempo de reacción (Smith, 1991).

Como la entrada y la salida son nulas para un reactor batch, el balance de materia queda:

$$\left[\begin{array}{c} \text{Acumulacion de reactante} \\ \text{en el volumen de control} \end{array} \right] = - \left[\begin{array}{c} \text{Desaparicion del reactante} \\ \text{por reaccion quimica} \end{array} \right]$$

Dado que el reactor está perfectamente agitado, esto es, todos los puntos tienen la misma composición y temperatura, el volumen de control para realizar el balance es todo el reactor (Fogler, 2006). Evaluando los términos antes mencionados resulta:

$$-\frac{dN_A}{dt} = r_A V$$

Donde N_A son los moles del reactante A, r_A es la velocidad de la reacción, V el volumen del reactor, y t el tiempo de reacción.

Teniendo en cuenta que $N_A = N_{A0}(1 - X_A)$, siendo N_{A0} los moles iniciales del reactante A en el reactor, y X_A la conversión del reactante A:

$$-N_{A0} \frac{dX_A}{dt} = r_A V$$

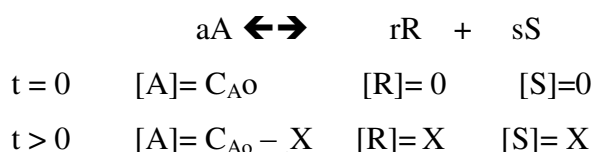
Integrando se obtiene la ecuación de diseño para el reactor discontinuo o batch:

$$t = N_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{r_A V}$$

Si el volumen de reacción permanece constante, puede expresarse en función de la concentración de reactivo $C_A = N_A/V$.

$$t = C_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{r_A} = - \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{r_A}$$

Para el caso particular de una reacción reversible, dada por la siguiente reacción (Levenspiel, 2004):



Considerando que los coeficientes estequiométricos a , r y s son la unidad y las concentraciones iniciales de los productos R y S son cero, caso que representa a la reacción de transesterificación estudiada, dado el exceso de uno de los reactantes (metanol).

La ecuación cinética será:

$$-\frac{dA}{dt} = \frac{dX}{dt} = k_1 [A] - k_2 [R][S] = k_1(C_{Ao} - X) - k_2 X$$

En el equilibrio $dX/dt = 0$, y por tanto se tiene:

$$0 = k_1 (C_{Ao} - X_E) - k_2 X_E^2$$

Se obtiene entonces:

$$K_E = \frac{k_1}{k_2} = \frac{X_{AE}^2}{(C_{Ao} - X_{AE})}$$

Donde K_E es la constante de equilibrio a la temperatura de reacción, X_{AE} es la concentración del reactante A en el equilibrio a las condiciones de temperatura de reacción. Combinando las ecuaciones precedentes, y reorganizando los términos, podemos escribir

$$\frac{dX}{dt} = \frac{k_1(C_{Ao} - X_E)}{X_E^2} (X_E - X) \left(\frac{C_{Ao} X_E}{C_{Ao} - X_E} + X \right)$$

Finalmente, la integración conduce a:

$$\ln \left(\frac{C_{Ao} X_E + (C_{Ao} - X_E) X}{X_E - X} \right) = \ln(C_{Ao}) + \frac{k_1(2C_{Ao} - X_E)}{X_E} t$$

2.9. Sostenible

La base para el desarrollo radica en los recursos obtenidos de la naturaleza. Pero este desarrollo tiene que ser sostenible en el sentido de que la naturaleza pueda continuar aportando de manera durable sus recursos a la vida. Este enfoque de la sostenibilidad exige repensar lo que significa el desarrollo, ya que no puede identificarse simplemente con progreso económico, expresado por el PIB, sino incluir aspectos muy diversos: ecológicos, espaciales y geográficos, sociales y culturales. Sólo así es posible un desarrollo que, además de sostenible, sea equitativo y permita la creación

de ambientes propicios para la reproducción natural y social de la vida (Junges, 2015, pág. 27).

2.10. Contaminación del aire

El mejor ejemplo de contaminación del aire es el smog que ocurre en muchas ciudades de todo el mundo. Los reactivos que producen el tipo más común de smog son, principalmente, las emisiones de automóviles. De hecho, el funcionamiento de los motores de los vehículos produce más contaminación del aire que cualquier otra actividad humana. El smog, tiene a menudo un olor desagradable, debido a algunos de sus componentes gaseosos. Aún más grave, es que los intermedios y productos finales de las reacciones del smog pueden afectar a la salud humana y pueden causar daño a las plantas, los animales y algunos materiales. (Baird, 2004, pág. 89)

Como resultado de una amplia investigación, se sabe ahora que el complejo smog fotoquímico proviene de reacciones en la atmósfera entre los óxidos de nitrógeno y los hidrocarburos no quemados, ambos derivados de la combustión incompleta de combustibles líquidos de la industria y vehículos de motor de combustión interna. (Parker, 2001, pág. 50)

Los productos finales del smog son ozono, ácido nítrico y compuestos orgánicos volátiles (a veces nitrados) parcialmente oxidados.

$\text{COVs} + \text{NO}^\cdot + \text{O}_2 + \text{luz solar} \longrightarrow \text{Mezcla de O}_3, \text{HNO}_3, \text{compuestos orgánicos}$

Las sustancias como NO^\cdot , hidrocarburos y otros COVs que se emiten inicialmente al aire, se denominan contaminantes primarios; aquellos que se forman de estos últimos como O_3 y HNO_3 , se denominan contaminantes secundarios. (Baird, 2004, pág. 91)

La contaminación del aire es uno de los problemas más graves de todo el mundo. La combustión del diésel derivado del petróleo constituye una fuente importante de emisiones de Gas Efecto Invernadero (GEI). Además, se generan otros contaminantes del aire denominados “criterio”, entre ellos: monóxido de carbono CO , óxidos de nitrógeno (NO_x), óxidos de azufre (SO_x), material particulado (MP) y algunos compuestos orgánicos volátiles (VOCs). (Rincón & Silva, 2014)

El efecto invernadero debe su nombre a que una parte de las radiaciones emitidas por la tierra quedan retenidas de forma similar a como sucedería en un invernadero

convencional, donde el cristal deja pasar la radiación solar pero retiene la radiación infrarroja que se emite desde el interior. En la atmósfera sucede lo mismo, en el sentido que entra más energía de la que sale. La absorción de la radiación no es la misma en todas las zonas, ya que los componentes atmosféricos no absorben por igual. Por ejemplo el oxígeno y el nitrógeno son transparentes a casi todas las radiaciones, mientras que el dióxido de carbono, el óxido de nitroso, el vapor de agua o el metano son capaces de absorber radiaciones de ciertas longitudes de onda. Además, la contribución relativa de todos ellos es diferente. La Figura 6 muestra la contribución del CO₂, CH₄, N₂O y CFC's (clorofluorocarbonos) al efecto invernadero (Elias, 2012, págs. 10-11)

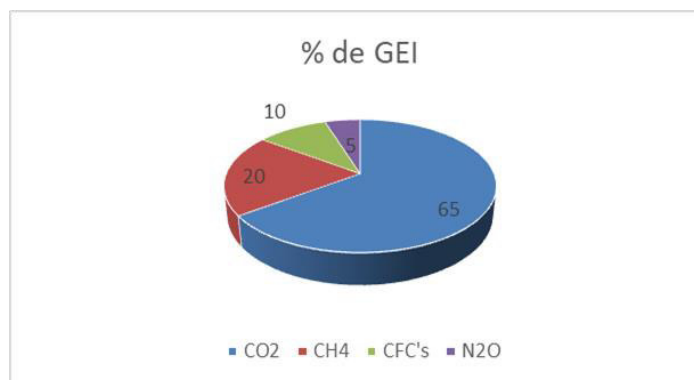


Figura 6. Contribución de los principales gases de efecto invernadero al cambio climático. Fuente. Elias (2012)

Existen diversas actividades humanas que contribuyen al calentamiento global al emitir grandes cantidades de CO₂. Entre ellas cabe destacar el uso de energía eléctrica y térmica, y el transporte. En la Figura 7 se muestra la contribución porcentual de dichas actividades a la generación de dióxido de carbono. La generación antrópica media de cada persona es unos 4 kg diarios de CO₂. En los países más ricos, se supera los 12 kg por persona y día, mientras que en los países en vías de desarrollo es apenas 1 kg diario por persona (Elias, 2012, pág. 11).



Figura 7. Contribución porcentual de las actividades Antropogénicas a la generación de CO₂. Fuente. Elias (2012)

Las concentraciones máximas permisibles de dióxido de azufre en el aire publicadas en los Estados Unidos como recomendadas son 0,08 ppm ($229 \mu\text{g m}^{-3}$) promedio en 24 horas y para exposición de 1 hora, 0,5 ppm ($1430 \mu\text{g m}^{-3}$). En la Unión Soviética los límites son 0,058 ppm ($166 \mu\text{g m}^{-3}$) en 24 horas y 0,19 ppm ($543 \mu\text{g m}^{-3}$) para un período de 20 minutos. Se hablado y reflexionado mucho sobre la contaminación del aire por los vehículos de motor, cuya amplitud puede reducirse mediante cambios en el diseño del motor, adecuada composición del combustible y tratamiento automático de los gases residuales antes de su descarga a la atmósfera. Estándares de la calidad del aire para monóxido de carbono, tales como una concentración media de 30 ppm ($37\,538 \mu\text{g m}^{-3}$) para 8 horas se fundamentan en la creencia de que esta concentración no producirá más del 5% de carboxihemoglobina en la sangre de las personas expuestas a él (Parker, 2001, págs. 29- 30).

2.11. Tratamiento de aguas residuales de la producción de biodiesel

En el tratamiento de las aguas residuales éstas se someten a una serie de procesos físicos, químicos y biológicos que tienen por objeto reducir la concentración de los contaminantes y permitir el vertido de los efluentes depurados, minimizando los riesgos tanto para el medio ambiente, como para las poblaciones. Para caracterizar las aguas residuales se emplea un conjunto de parámetros que sirven para cuantificar los contaminantes, en el (Cuadro 8 se resume los valores principales).

Cuadro 8. Valores típicos de los principales contaminantes de las aguas residuales

Parámetro		Rango	Norma Ecuador
Sólidos en suspensión (mg/l)		150 – 300	200
DBO5 (mg/l)		200 – 300	250
DQO (mg/l)		300 – 600	500
Nitrógeno (mg N/l)		50 – 75	40
Fósforo (mg P/l)		15 – 20	15
Grasas (mg/l)		50 – 100	100
Coliformes	Totales	$10^6 - 10^7$	1000 nmp por cada 100 ml

Fuente. (Alianza por el agua, s.f) y (AMBIENTE, pág. Libro VI Anexo 1)

Los parámetros de uso más habitual son los siguientes:

Aceites y grasas, sólidos en suspensión, sustancias con requerimiento de oxígeno (Demanda Bioquímica de Oxígeno a los 5 días DBO5 y Demanda Química de Oxígeno DQO).

La relación DBO5/DQO indica la biodegradabilidad de las aguas residuales urbanas:

$\geq 0,4$ Aguas muy biodegradables

0,2-0,4 Aguas biodegradables y

$\leq 0,2$ Aguas poco degradables

Nitrógeno, fosforo y organismos patógenos. (Alianza por el agua, s.f, págs. 22,23)

2.11.1. Caracterización del agua residual

Las aguas de lavado del biodiesel se caracterizan por su apariencia de líquido viscoso con color blanco opaco. Son generalmente alcalinas y contienen un alto contenido de aceite residual, sales solubles (cloruros y sulfatos), trazas de catalizador, sales orgánicas (jabón) e impurezas orgánicas (ácidos grasos libres, metilésteres, acilglicerol, metanol y glicerol). Sin embargo, el contenido en nitrógeno y fósforo de esta agua residual es extremadamente bajo. (Rojo Choya, 2015, pág. 22). Se centrará la atención en las aguas de lavado, generadas usando el proceso de

producción más común a escala industrial: la transesterificación mediante catálisis homogénea básica.

En base al estudio realizado por Rojo (2015), dice que: las concentraciones de los principales contaminantes varían dependiendo del origen de la muestra dentro de rangos de valores muy amplios, por lo que, resume de la recopilación bibliográfica realizada por la autora valores de concentración para la DQO que se encuentran en un rango desde 3,68 g/L hasta 160 g/L, para la DBO el rango de concentraciones varía entre 1,6 - 103 g/L, mientras para la concentración de grasas y aceites se obtienen valores entre 0,387 – 12 g/L. El volumen de aguas residuales generado variará así mismo según la materia prima y el proceso. (p.25)

2.11.2. Tratamiento físico

Filtración.

La importancia de la eliminación de sólidos desde el inicio es evidente, y por ello la filtración es la primera operación que tiene lugar en las plantas de tratamiento de aguas residuales. Los equipos utilizados para retener los sólidos presentes en el agua residual, pueden ser rejillas o tamices. Los formados por barras paralelas entre sí reciben el nombre de rejillas, mientras que el término tamiz se circunscribe al uso de placas perforadas y mallas metálicas de sección cuneiforme.

Homogenización

La homogeneización es una medida empleada para superar los problemas de explotación que estas variaciones provocan en las instalaciones, y para mejorar la efectividad de los procesos de tratamiento situados aguas abajo. Este paso se puede realizar mediante tanques de homogenización, se consigue generar efluentes de caudal y/o carga contaminante constantes, reduciendo el tamaño y los costos de las unidades de tratamiento ubicadas aguas abajo, mejorando la calidad del agua tratada.

Flotación

La flotación es un proceso físico por el cual partículas tanto sólidas como líquidas son separadas de la fase de agua residual mediante su fijación a burbujas de aire.

La separación se lleva a cabo introduciendo o formando burbujas de aire de tamaño muy fino en el agua residual. Estas burbujas tienden a fijarse en la superficie de la

materia a separar, de forma que el peso específico del conjunto partícula-aire es inferior al del agua residual, creándose una velocidad ascensional suficiente para que la partícula alcance la superficie del líquido. Las partículas flotantes se acumulan en la superficie del agua y se recogen con dispositivos mecánicos apropiados (desespumadores o skimmers).

Para apoyar el proceso de flotación, se utilizan comúnmente aditivos de floculación como sales de aluminio y férricas, sílice activado y diversos polímeros orgánicos. Su función, además de la coagulación y floculación, es crear una superficie o estructura capaz de atrapar las burbujas de aire. Con este método se consigue que incluso partículas con mayor densidad que el agua puedan ser separadas. (Rojo Choya, 2015)

2.11.3. Tratamiento Químico

En muchas ocasiones las aguas residuales industriales contienen en su composición compuestos ácidos o alcalinos, que provocan valores de pH extremos en el agua residual, no adecuados para su vertido o cauce ni para llevar a cabo en condiciones óptimas los procesos de depuración siguientes.

Con el fin de neutralizar estos compuestos ácidos o alcalinos, llevando los valores de pH en el agua residual a otros adecuados bien para su vertido, bien para llevar a cabo adecuadamente los procesos de depuración siguientes, en los procesos de neutralización se dan reacciones químicas en las cuales un agua ácida reacciona con un reactivo alcalino o bien un agua alcalina reacciona con un reactivo ácido, dando como resultado la sal correspondiente y agua, de tal forma que el pH final del agua residual este dentro del rango previsto.

Objetivos del proceso de neutralización son:

- Ajustar los valores de pH del agua residual a los autorizados para su vertido por la legislación vigente.
- Ajustar los valores de pH a los precisos para tratamientos biológicos posteriores.
- Evitar ataques químicos, fundamentalmente de las aguas ácidas a las estructuras metálicas, equipos, obra civil, etc. que componen la instalación.
- Ajustar los valores de pH a los idóneos de otros procesos químicos, como coagulación, precipitación, redox, etc.

Los métodos para neutralización de aguas residuales incluyen:

- Homogeneización: Mezcla de corrientes ácidas y alcalinas disponibles en la planta.
- Métodos de control directo de pH: Adición de ácidos o bases para neutralizar las corrientes alcalinas o ácidas.

Por tratarse la neutralización de una reacción química, el proceso tiene lugar de forma muy rápida, precisándose unos tiempos de retención mínimos siempre que se disponga de una agitación enérgica que permita que el contacto entre reactivo y agua residual en el menor tiempo posible. (Rojo Choya, 2015)

2.11.4. Tratamientos Físico Químicos

Cuagulación – Floculación

En las aguas residuales pueden existir una serie de partículas que bien por su pequeño tamaño, su baja densidad o por encontrarse cargadas eléctricamente formando coloides, no son separables por decantación.

En el proceso de coagulación - floculación no tiene lugar separación alguna de contaminantes, sino la adecuación de estas partículas de forma que puedan ser fácilmente separables a través de otros procesos instalados a continuación como la sedimentación o flotación.

El proceso de coagulación es la reacción química que tiene lugar por la adición de determinados productos químicos al agua residual, que producen la desestabilización de las partículas en solución coloidal o emulsionadas. (Rojo Choya, 2015)

2.11.5. Tratamientos Biológicos

Los tratamientos biológicos son los encargados de eliminar la materia orgánica biodegradable presente en las aguas residuales. En estos procesos se utilizan microorganismos, que utilizan la materia orgánica biodegradable como fuente de energía y de carbono, de modo que una parte de dicha materia se transforma en nuevos microorganismos y el resto es oxidada. La biodegradabilidad de una corriente de agua residual, puede estimarse por la relación DBO/DQO antes del tratamiento. Existen diferentes tipos de procesos metabólicos, según el aporte de oxígeno al proceso, los principales son:

- Procesos aerobios, con aporte de oxígeno.
- Procesos anaerobios, sin aporte de oxígeno.

Independientemente de que el proceso sea aerobio o anaerobio, los tratamientos biológicos pueden clasificarse también según el estado de la biomasa:

- Biomasa en estado libre o en suspensión, en los cuales los microorganismos responsables del proceso se encuentran en mezcla íntima con el agua residual a tratar.
- Biomasa en lecho fijo, en los cuales los microorganismos se encuentran fijados sobre un soporte físico, pasando el agua a través del mismo.

Dentro de este grupo hay una serie de variantes como:

- Soporte fijo, como es el caso de los filtros percoladores.
- Soporte móvil, por ejemplo los biodiscos.
- Lechos fluidizados, en los que la biomasa se encuentra fijada sobre un soporte formado por partículas sólidas, que se mantiene en suspensión por la velocidad ascensional del agua en el tanque.

De igual modo, podrán ejecutarse procesos combinados anaerobio-aerobio. Estos procesos enlazan un tratamiento anaerobio con uno aerobio a continuación. Aumentan la eficiencia energética en el tratamiento de las aguas residuales, logran reducir el costo de operación y mantenimiento, y disminuyen la producción de lodo generado respecto a la generada por un sistema aerobio convencional. (Rojo Choya, 2015) En la figura 8 se resume el tratamiento completo del agua residual de la producción de biodiesel.

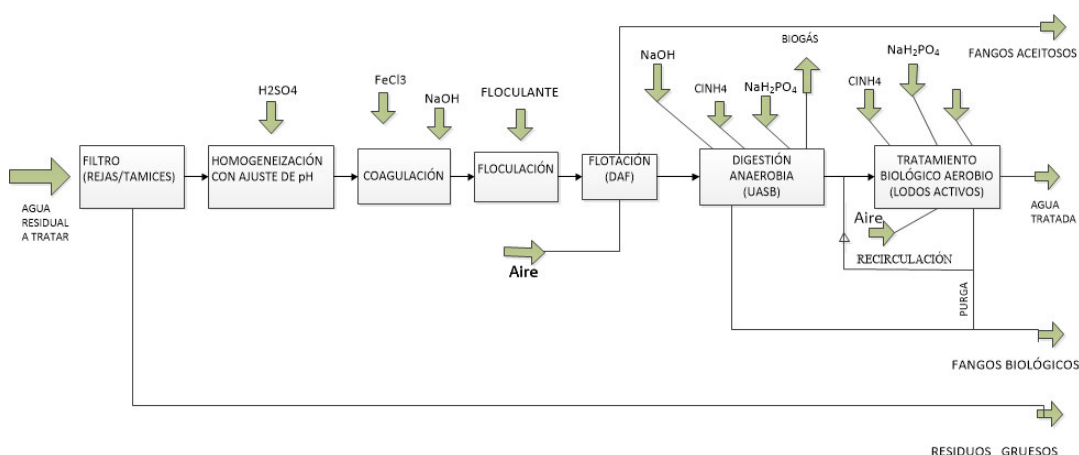


Figura 8. Tratamiento agua residual de la producción del biodiesel. Fuente. Rojo Choya (2015)

(Patiño, Arroyave, & Marín, 2012) Los resultados de la caracterización de las aguas de lavado de biodiesel, muestran la necesidad de su tratamiento antes de ser vertidas a un cuerpo de aguas, por su alto contenido de Demanda Química de Oxígeno (DQO), Carbono Orgánico Total (COT) y metanol entre otros componentes. Debido a esto, se propone el tratamiento de dichas aguas con tecnologías avanzadas de oxidación no fotoquímicas ozonización y la oxidación electroquímica, cuyos resultados son reportados en el presente trabajo, mostrando como resultado altas remociones de COT, DQO y metanol en las aguas tratadas. Conclusiones.- Las remociones encontradas con la tecnología ozonización son en general similares a las alcanzadas con la tecnología de oxidación electroquímica, sin embargo, la tecnología de ozonización presenta características técnicas que permiten un escalado más fácil ya que puede utilizarse aire del ambiente para la producción de ozono, por medio de un compresor o un ventilador y adicionalmente degrada los contaminantes en un rango amplio de pH y flujo de ozono. La condición encontrada como óptima en este proceso fue un flujo de ozono de 0,34 g/h y un pH de 12,0, sin embargo, la tecnología muestra también buenos valores de remoción a pH neutro, lo que facilitaría su manejo y reduciría los costos para una implementación práctica. Las tecnologías de ozonización y oxidación electroquímica podrían ser empleadas para el tratamiento de las aguas de lavado de la producción de biodiesel como tratamientos previos a un proceso biológico ya que aumenta la biodegradabilidad de esta clase de agua residual al disminuir las cargas contaminantes, especialmente el contenido de metanol, en corto tiempo, posibilitando el tratamiento con microorganismos.

2.12. Marco Conceptual

Para este estudio se utilizó un glosario de los siguientes términos:

GEI: Gases Efecto Invernadero. El efecto invernadero es un fenómeno por el cual ciertos gases tienen parte de la energía emitida por el suelo tras haber sido calentado por la radiación solar. Se produce, por lo tanto, un efecto de calentamiento similar al de que ocurre en un efecto invernadero, con una elevación de la temperatura. (Pérez & Merino, 2009). Los gases de invernadero más importantes son: vapor de

agua, dióxido de carbono (CO_2) metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O) clorofluorcarbonos (CFC)

ASTM: Sigla de la American Society for Testing and Materials, fundada en 1898. Es la mayor organización científica y técnica para el establecimiento y la difusión de normas relativas a las características y prestaciones de materiales, productos, sistemas y servicios (Diccionario , s.f.) .

COVs El término COV agrupa a una gran cantidad de compuestos químicos: los hidrocarburos alifáticos, los aromáticos y los hidrocarburos clorados; aldehídos, cetonas, éteres, ácidos y alcoholes. Su número supera el millar, pero los más abundantes en el aire son metano, tolueno, n-butano, isopentano, etano, benceno, n-pentano, propano y etileno. Tienen un origen tanto natural (COV biogénicos) como antropogénico (evaporación de disolventes orgánicos, a la quema de combustibles, al transporte, etc.) (Ministerio del Ambiente, 2007, pág. 8).

COT: Carbono Orgánico Total

DBO5: es la cantidad equivalente de oxígeno (mg/l) necesaria para oxidar biológicamente los componentes de las aguas residuales. En el transcurso de los cinco días de duración del ensayo (cinco días) se consume aproximadamente el 70% de las sustancias biodegradables. (Alianza por el agua, s.f)

DQO: es la cantidad equivalente de oxígeno (mg/l) necesaria para oxidar los componentes orgánicos del agua utilizando agentes químicos oxidantes. (Alianza por el agua, s.f)

EN 14214: Norma establecida por la Unión Europea y especifica los requisitos y métodos de ensayo de los ésteres de metilo de ácidos grasos comercializados y suministrados para su empleo como combustible de automoción en Motores Diésel en una concentración del 100% o como diluyente de acuerdo a los requisitos de la EN590 (BioSC S.A., 2009).

FAME y FAEE: Ésteres metílicos y Etilícos de ácidos carboxílicos, es el producto de la transesterificación catalítica, en las que se hace reaccionar el aceite vegetal o grasa animal con metanol en presencia de un catalizador (NaOH o KOH) a temperatura y presión adecuadas (Durst & Gokel, 2007).

La **resiliencia ecológica** o ambiental es la capacidad de un determinado sistema en recuperar el equilibrio después de haber sufrido una perturbación. Este concepto se refiere a la capacidad de restauración de un sistema (Significados, s.f.)

B100: Significa Biodiesel al 100% sin mezcla alguna con diésel de origen fósil. Es un producto 100% ecológico con altas reducciones de emisiones nocivas a la atmosfera (Castells & Bordas, 2012).

B20: Significa una mezcla del 20% de biodiesel y 80% de gasóleo. (Castells & Bordas, 2012).

CP: Compuestos polares que están presentes en los aceites de fritura usados, que se originan por el calentamiento repetido de los aceites en presencia de luz, oxígeno, metales como el zinc, estaño y restos de alimentos carbonizados. La norma de calidad de los aceites y grasas calentadas, establece el nivel máximo de compuestos polares del aceite de fritura, que debe ser inferior al 25% (Segura & Varó, 2009).

Punto de inflamación: en terminología inglesa flash point, el punto de inflamación de un combustible se define como la temperatura a la que se encenderá cuando se expone a una chispa o llama. El punto de inflamación del biodiesel es superior a 180°C, muy por encima del petrodiesel, (52°C). (Gazzoni)

Numero de cetano: Es un indicador comúnmente utilizado para la determinación de la calidad del combustible. En otras palabras, el índice de cetano está relacionado con el tiempo que transcurre entre la inyección del combustible y el comienzo de su combustión. Una combustión de calidad ocurre cuando se produce una ignición rápida seguida de una combustión uniforme del combustible. Cuanto más alto es el número de cetano, menor es el retraso de la ignición y mejor es la calidad de combustión (Rincón & Silva, 2014).

Viscosidad cinemática: El valor de la viscosidad del biodiesel aumenta según la materia prima (mayor viscosidad cuanto más largas y saturadas sean las moléculas de metil esterres) y con la presencia de mono, di y triglicéridos o de polímeros. Estos

últimos pueden proceder de la materia prima (aceites usados) y no se convierten durante la transesterificación, o de la degradación por envejecimiento (San Miguel & Gutiérrez, 2015).

CG: Cromatografía de gases

TG: Triglicéridos

GL: Glicerina

CV: Coeficiente de variación

SCM: Método supercrítico

CAPITULO 3: METODOLOGIA

La metodología que se empleó, se fundamenta en las condiciones de un proceso de conversión de los aceites de fritura usados en biodiesel basado en la transesterificación de triglicéridos en condiciones de metanol sub crítico, es decir, a temperaturas cercanas a (239,5°C punto crítico del metanol) con catalizador. Este método permitió procesar materia prima originaria de desechos de frituras en tiempos cortos de reacción. La parte experimental de este proyecto se llevó a cabo mediante las siguientes etapas principales: la primera fue la caracterización del aceite de fritura, en la segunda etapa se obtuvo el biodiesel en condiciones de metanol sub crítico en un reactor tipo discontinuo con recirculación externa, la tercera etapa fue la caracterización físico química del biodiesel y finalmente se determinó los gases de combustión del biodiesel y del diésel de petróleo. Los experimentos se realizaron en el Laboratorio General de la Universidad Estatal de Bolívar, Guaranda –Ecuador.

3.1. Análisis físico químico de los aceites

El aceite de fritura que se utilizó para este estudio requirió de un pretratamiento debido a que existían sólidos en suspensión por lo que se procedió a una filtración en caliente.

3.1.1. Filtración en caliente

La filtración en caliente puede realizarse por gravedad o por vacío. Esta última presenta las siguientes ventajas: es más rápida y se mantiene la temperatura durante la filtración.

Para filtración mediante vacío se utilizó un embudo Büchner para muestras voluminosas. Entre el embudo y kitazato se coloca un tapón de goma perforado, perfectamente adaptado a la boca del kitazato. La succión se realizó por la conexión

lateral que presenta el kitazato. El vacío se pudo lograr utilizando una bomba mecánica.

Sobre la placa perforada del embudo Büchner se colocó un papel filtro circular. La superficie del papel filtro debió estar perfectamente limpio, liso y adherido a la placa perforada del embudo cubriendo toda la superficie, El embudo debió estar colocado sobre un aro de metal, que a su vez esté unido a un soporte universal (Lamarque & Zygadlo, 2008).

La filtración se efectúa en caliente a temperaturas mayores a 60°C o a baja temperatura la cual depende del estado físico del aceite, se remueven sustancias carbonosas producidas a partir de material orgánico quemado, restos de comida y otros sólidos infusibles (López et al., 2015).

3.1.2. Caracterización del aceite de fritura usado

Los análisis que se realizaron se basaron en las metodologías establecidas por las normas INEN (Instituto Nacional Ecuatoriano de Normalización) específicas para cada propiedad del aceite decolorado de palma como se resume en el (Cuadro 9).

Cuadro 9. Especificación del aceite comestible de palma NTE INEN 2421

Propiedades	UNIDAD	MIN	MAX	METODO DE ENSAYO
Densidad relativa (25/25°C)	gr/ml	0,8957	0,910	NTE INEN 35
Humedad y materia volátil	%	-	0,05	NTE INEN 39
Acidez(como ácido oleico)	%	-	0,10	NTE INEN 38
Índice de refracción a 25°C	-	1,454	1,456	NTE INEN 42

Fuente. Normas INEN

3.1.3. Densidad del aceite de fritura usado

Densidad, es un análisis que se realizó según la Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 2421 para grasas y aceites comestibles y se siguió el método de ensayo NTE INEN 35, donde se aplicó el método del picnómetro para determinar la densidad relativa a 25/25°C de las grasas y aceites vegetales o animales.

Densidad relativa a 25/25°C. Es la relación entre la masa de un volumen dado de una sustancia a 25°C y la masa de un volumen igual de agua a 25°C

Materiales

Picnómetro tipo Gay-Lussac, de 50 cm³.

Baño de agua, con regulador de temperatura, ajustado a 25° ± 0,2°C.

Estufa, con regulador de temperatura.

Termómetro, con divisiones de 0,1° ó 0,2°C.

Balanza analítica, sensible a 0,1 mg.

Procedimiento

Se llenó completamente el picnómetro (limpio y seco) con la muestra preparada y llevada a 23°C y taparlo cuidadosamente evitando la inclusión de burbujas de aire. A continuación, sumergirlo en el baño de agua a 25°C ± 0,2°C y se mantuvo allí durante 30 minutos

Se removió cuidadosamente cualquier porción de muestra que haya exudado el capilar; sacar el picnómetro del baño y secarlo con algún papel absorbente adecuado (si el capilar tiene cubierta, se la coloca después de esta operación). Se enfrió a temperatura ambiente durante 30 minutos y se pesó con aproximación a 0,1 mg

Cálculos

Para los aceites líquidos a 25 °C, la densidad se calculó mediante la ecuación siguiente:

$$d_{25} = \frac{m_2 - m}{m_1 - m}$$

Siendo:

d_{25} = densidad relativa a 25/25°C.

m = masa del picnómetro vacío, en g.

m_1 = masa del picnómetro con agua destilada, en g.

m_2 = masa del picnómetro con muestra, en g.

3.1.4. Acidez del aceite de fritura usado

Se determinó mediante el método NTE INEN 038. Esta norma tiene por objeto establecer el método para determinar la acidez o el índice de acidez en las grasas y aceites animales o vegetales.

Acidez. Es, en una grasa o aceite, el contenido de ácidos grasos libres, expresado convencionalmente como gramos de ácido oleico, laúrico o erúxico por cada 100 g de sustancia. Índice de acidez, es el número de miligramos de hidróxido de potasio requeridos para neutralizar los ácidos grasos libres contenidos en 1 gramo de grasa o aceite.

Materiales

Matraces Erlenmeyer de 250 cm³ y 500 cm³

Buretas, graduadas con divisiones de 0,1 cm³

Balanza analítica, sensible a 0,1 mg.

Reactivos

Mezcla (1:1) de alcohol - éter. Mezclar un volumen de éter dietílico con un volumen igual de alcohol etílico al 95 % (V/V).

Solución 0,1 N de hidróxido de sodio o de potasio, debidamente estandarizada.

Solución 0,5 N de hidróxido de sodio o de potasio, debidamente estandarizada.

Solución indicadora de fenolftaleína. Disolver 1 g de fenolftaleína en 100 cm³ de alcohol etílico al 95 % (V/V).

Procedimiento

La determinación se efectuó por triplicado sobre la misma muestra preparada.

Se transfirió 300 cm³ de la mezcla (1:1) de alcohol - éter a un matraz Erlenmeyer; se añade 1 cm³ de solución indicadora de fenolftaleína y se agregó, agitando enérgicamente, solución 0,1 N de hidróxido de sodio o de potasio hasta que aparezca un color rosado que persista durante aproximadamente 30 segundos.

Sobre un matraz Erlenmeyer de 250 cm³ se pesó, con aproximación a 0,01 g, una cantidad de muestra preparada comprendida entre 5 g y 10 g.

Se agregó 100 cm³ (o más si la solución no queda perfectamente clara) de la mezcla (1:1) de alcohol - éter neutralizada, y se tituló los ácidos grasos libres con la solución 0,1 N de hidróxido de sodio o de potasio hasta alcanzar el punto final correspondiente al indicador (coloración rosada persistente durante aproximadamente 30 segundos) La solución se agitó enérgicamente durante la titulación. El volumen de solución 0,1 N empleado en la titulación debe ser menor de 20 cm³; en caso contrario debe usarse la solución 0,5 N de hidróxido de sodio o de potasio (Norma NTE INEN 38).

Cálculos

La acidez se calculó mediante la ecuación siguiente:

$$A = \frac{M * V * N}{10 * m}$$

Siendo:

A = acidez del producto, en porcentaje de masa.

M = masa molecular del ácido usado para expresar el resultado (ácido oleico 282 g/mol).

V = volumen de la solución de hidróxido de sodio o de potasio empleado en la titulación, en cm³.

N = normalidad de la solución de hidróxido de sodio o de potasio.

m = masa de la muestra analizada, en gramos

Norma INEN de aceites y Grasas comestibles

3.1.5. Humedad o pérdida por calentamiento

Esta norma tiene por objeto establecer el método para determinar el contenido de humedad y otras materias volátiles, por calentamiento a 103°C (pérdida por calentamiento) en las grasas y aceites animales o vegetales.

En este trabajo de investigación se utilizó el método de la plancha de calentamiento que es aplicable a todos los aceites y grasas vegetales o animales, de acuerdo al método NTE INEN 39.

Se calentó el producto a 103 °C hasta eliminar completamente la humedad y las materias volátiles.

Instrumental

Cápsula de porcelana o de vidrio con fondo plano, de 8 cm a 9 cm de diámetro y 3 cm aproximadamente de profundidad, (para el método del baño de arena o de la plancha eléctrica de calentamiento).

Termómetro con escala de 80° a 120°C y longitud de aproximadamente 10 cm; provisto de bulbo reforzado de mercurio y cámara de expansión en su extremo superior, (para el método del baño de arena o de la plancha eléctrica de calentamiento)

Desecador con sílica gel, alúmina activada u otro deshidratante adecuado.

Balanza analítica.

Preparación de la muestra

Si la muestra es líquida y presenta aspecto claro y sin sedimento, homogeneizarla invirtiendo varias veces el recipiente que la contiene.

Si la muestra es líquida y presenta aspecto turbio o con sedimento, invertir varias veces el recipiente que la contiene, hasta que el sedimento se haya separado completamente de las paredes del recipiente y se haya distribuido uniformemente en la masa del aceite.

Procedimiento

La determinación se efectuó por duplicado sobre la misma muestra preparada.

Sobre la cápsula de porcelana previamente tarada y conteniendo el termómetro, pesar, con aproximación a 0,01 g, 20 g de muestra preparada.

Calentar la cápsula, junto con su contenido, en el baño de arena o en la plancha eléctrica de calentamiento, permitiendo que la temperatura se eleve hasta 90°C a razón de aproximadamente 10°C por cada minuto. Durante este proceso la muestra debe agitarse constante y cuidadosamente con la ayuda del termómetro.

Reducir el grado de calentamiento, observando, como referencia, la velocidad de formación de burbujas en el fondo de la cápsula. La temperatura no debe pasar de 105°C. Continuar la agitación, frotando el fondo de la cápsula hasta que la formación de burbujas se haya detenido.

Para asegurar la eliminación completa de la humedad, repetir el calentamiento a $103 \pm 2^\circ\text{C}$ varias veces, enfriando hasta 95°C entre cada periodo de calentamiento. A continuación, enfriar la cápsula y su contenido (incluyendo el termómetro) hasta temperatura ambiente en el desecador y pesarlos.

Repetir las operaciones de calentamiento, enfriamiento en el desecador y pesaje, hasta que la diferencia entre los resultados de dos operaciones de pesaje sucesivas no exceda de 0,002 g.

Cuando la muestra corresponde a una grasa animal, puede ocurrir que su masa aumente luego de repetidos calentamientos debido a fenómenos de autoxidación, en cuyo caso debe usarse el resultado de la pesada inmediatamente anterior a la primera pesada que presente el aumento de masa.

Cálculos

La pérdida por calentamiento se calculó mediante la ecuación siguiente:

$$P = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m} \times 100$$

P= pérdida por calentamiento, en porcentaje de masa

M = masa de la capsula con el termómetro, en gramos

M1= masa de la capsula con el termómetro y la muestra, antes del calentamiento, en gramos.

M2= masa de la capsula con el termómetro y la muestra, después del calentamiento, en gramos.

La diferencia entre los resultados de una determinación efectuada por duplicado no debe exceder del 0,05%; en caso contrario debe repetirse la determinación. (Norma INEN 039).

3.1.6. Índice de refracción

El índice de refracción es una de las constantes físicas más importantes para identificar un compuesto; además los refractómetros permiten determinar el índice con gran precisión, dependiendo este valor de la longitud de onda utilizada y de la temperatura. En general, aumenta al aumentar la longitud de onda de radiación utilizada y disminuye al aumentar la temperatura. Por consiguiente lo correcto es indicar las condiciones de la determinación de **n**, colocando la temperatura como exponente y la longitud de onda como subíndice. Como temperatura normal se suele tomar 20°C y la longitud de onda standard es la correspondiente a la línea D del espectro del yodo (589nm).

El índice de refracción del agua es $n_D^{20} = 1,3333$

La medida del índice de refracción es muy útil para el estudio de los líquidos. Su relación con la densidad permite en ocasiones facilitar su análisis cuantitativo.

Materiales

Refractómetro de Abbe

balanza de precisión

pipeta.

papel filtro y

tubos de goma o goteros.

Procedimiento

Se limpió las superficies de los prismas con un paño humedecido en alcohol puro. Usando un gotero, se colocó sobre la superficie de mediciones del prisma refractométrico un par de gotas del líquido a examinar. Al cerrar los prismas, la superficie entera debe cubrirse con una capa de líquido. Bajar el prisma alumbrador y apretarlo contra la superficie de medida.

Antes de efectuar la medida, esperar unos minutos para que las temperaturas del líquido y del prisma se igualen. La ventanilla de iluminación del prisma debe estar dirigida a una buena fuente de luz.

Por medio de los botones giratorios se obtuvo un límite claro exacto y sin color entre las parte clara y oscura del campo visual ocular.

Girando uno de los botones desplazar la “línea límite” hasta que se halle exactamente en el centro de la cruz en la ventanilla superior del ocular. La línea vertical en la ventanilla inferior del ocular indicará entonces el resultado de la medida en la escala del coeficiente de refracción (Solano & Pérez, 1991).

3.2. Determinación de las variables de estudio para la transesterificación en condiciones de metanol sub crítico.

Las revisiones bibliográficas resumidas en los Cuadros (2) y (4), se realizaron con la finalidad de seleccionar el método, determinar las variables de estudio y las condiciones de reacción para el experimento que se realizó en este proyecto de investigación.

Las variables que se seleccionaron son las siguientes: temperatura de reacción, relación molar metanol - aceite y concentración de catalizador, estas variables son consideradas como las principales que influyen en el rendimiento del producto en términos de producción de biodiesel es recomendado por (Medina et al., 2012),

(Bulla, Sierra, & Guerrero, 2014) y (Arteaga et al., 2010). La concentración del catalizador (NaOH) a emplearse es: 0.5 y 1%, la relación molar alcohol - aceite fue de 6:1 a 9:1 algo similar a (Elkady et al., 2015). La temperatura de reacción sub crítico, en estos experimentos se trabaja en el rango de 160° a 200°C, los parámetros definidos son producto de varios ensayos realizados, en base a estas experiencias se establece el diseño del experimento que se resume en el (Cuadro 10).

Cuadro 10. Diseño Experimental para obtener biodiesel en condiciones de metanol sub crítico a partir de aceites de fritura usado.

Factores de Estudio	Descripción
Factor A Relación molar	A1= 6:1
	A2= 9:1
Factor B % Na OH	B1= 0,5%
	B2= 1,0%
Factor C (Temperatura de reacción)	C1= 160°C
	C2= 180°C
	C3= 200°C

Fuente. Sanaguano (2017)

Reactivos

El metanol como reactivo empleado para la reacción de transesterificación fue de calidad AppliChem Panreac (pureza 99,8 %) ACS, ISO. Hidróxido de sodio, como catalizador de la reacción de transesterificación fue de calidad de Fisher Chemical y aceite de fritura usado.

3.2.1. Descripción y consideraciones de la operación del reactor experimental usado.

En la Figura 9 se presenta un diagrama ilustrativo del reactor que se utilizó en este trabajo de investigación, se consideró un reactor discontinuo o por carga, al que se realizó una modificación para el funcionamiento, es decir, el sistema donde se realizó la reacción consta de tanque + tubo de circulación y bomba de recirculación que ayudó a la agitación de las sustancias reaccionantes.

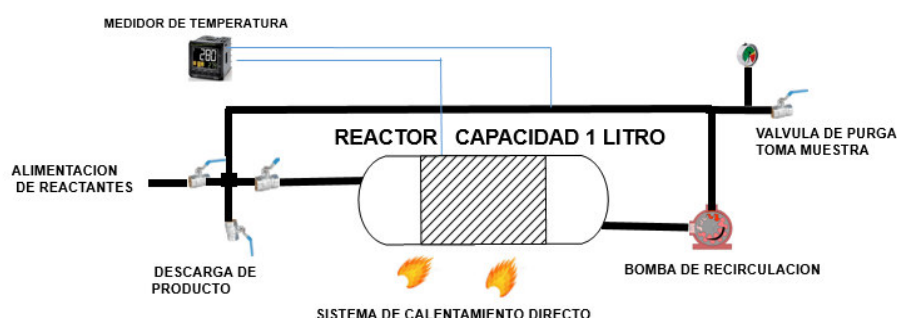


Figura 9. Reactor discontinuo, con recirculación. Fuente. Sanaguano (2017)

El tanque consistió en un tubo cilíndrico de 280 mm de longitud y un diámetro interno de 71 mm, con 2 mm de espesor de pared. El volumen útil del reactor es de 1100 cm^3 . En el tanque (reactor) se acopló un tubo de 100 cm de largo por 1 cm de diámetro y una bomba de recirculación con la finalidad de proporcionar agitación al proceso de reacción, tanto el reactor como el tubo son de acero inoxidable 304. La bomba contiene piñón de alta presión la cual gira a 250 rpm, un caudal de 3 litros por minuto, accionada por un moto reductor marca Motovario tipo TXF005. Además, este sistema contiene 4 válvulas las mismas que sirven para ingresar las sustancias a reaccionar y para la salida del producto (biodiesel) del reactor y para el purgado.

En la tapa del reactor mediante un dispositivo se ubicó una termocupla conectada al controlador de temperatura y un manómetro para medir la presión interior del recipiente. La tapa es una brida con sello de junta de teflón. En la parte superior del reactor se encuentra dos manómetros, uno es marca Paolo de 0 a 100 PSI y el otro es marca Probloc de 0 a 150 PSI.

Para la operación del reactor se procedió inicialmente a cargar los reactantes, en este caso el aceite usado y la solución metanol más catalizador básico (NaOH). En tal sentido luego el sistema se mantiene cerrado durante todo el proceso de reacción, por lo que estaría operando por carga.

La reacción de transesterificación del aceite de fritura usado con metanol en condiciones sub crítico, es calentada mediante una hornilla a gas; la temperatura del reactor se registra por medio de un control de temperatura marca Syscon AKC CB100 con una termocupla pt100.

Desde el punto de vista del modelo que caracteriza al reactor, el sistema de recirculación, constituido por una sección tubular y la bomba, tiene como función principal, generar la agitación en una sola dirección y todo el sistema puede trabajar a una presión inferior de 250 PSI.

Sin embargo podría considerarse que esta sección tubular que es parte del reactor, tendría un comportamiento de flujo pistón, donde existiría una variación de la conversión a lo largo de esa sección. Sin embargo, si consideramos que el flujo o caudal circulante en el sistema de recirculación es muy alto, el tiempo de residencia en esta parte es muy corto, el comportamiento de flujo pistón, puede despreciarse, resultando entonces que realmente la casi totalidad de la reacción se estaría llevando en el tanque.

Adicionalmente, como resultado de este bajo tiempo de residencia en la sección tubular, es de esperarse igualmente condiciones uniformes en esta sección de reactor, justificándose aún más un comportamiento de reactor batch a los fines del modelamiento de la totalidad del reactor.

Lo antes mencionado se fundamenta en los siguientes cálculos y dimensiones físicas de los componentes del sistema (tanque reactor y sección tubular para recirculación).

Dimensiones de la tubería: Diámetro 1cm, espesor 0,15 cm, longitud 100 cm

Calculo del Volumen de la tubería (tubo)

Diámetro interno de la tubería 7mm

$$V = r^2 \times \pi \times l$$

$V_{\text{tubo}} = 3,5\text{mm} \times 3,5\text{mm} \times 3,1416 \times 1000\text{mm} = 38484,6 \text{ mm}^3$ y si le convertimos a litro es = **0.038485** Litro

Calculo del Volumen del tanque (reactor)

Diámetro interior del tanque 71 mm

$$V = r^2 \times \pi \times l$$

$$V_{\text{reactor}} = 355\text{mm} \times 355\text{mm} \times 3,1416 \times 280\text{mm} \\ = 1108576,39 \text{ mm}^3 \text{ a litros} = 1,11 \text{ litros}$$

Relación de %

$$1,11 \text{ Litros} \quad 100\%$$

$$0,038485 \text{ litros} \quad x = 3,47\%$$

En base al diámetro y longitud de la sección tubular se tiene un volumen de 38,48 cm³, lo que representa un 3,47% del volumen total del reactor, por lo que se consideró despreciable. Por otra parte, el flujo de recirculación durante la operación del reactor manejado por la bomba es de 3 litros/min, en tal sentido el fluido que pasa por la tubería tiene un tiempo de residencia ($V_{\text{sección cilíndrica}}/Q_{\text{caudal bomba}}$), igual a 0,026 min (1.6 segundos), resulta evidente que el efecto del comportamiento de flujo pistón a esperarse en la sección tubular, es poco significativo respecto al proceso de reacción ocurrido en el tanque reactor.

3.2.2. Etapas del proceso para la obtención de biodiesel por transesterificación de aceite de fritura usado.

Se realizaron alrededor de 80 pruebas de funcionalidad del equipo, dentro de ellas están las muestras que se obtuvo según el diseño de experimentos aplicado, en cada ensayo, se utiliza 600 ml de aceite de fritura usado líquido previamente filtrado y la solución de metanol e hidróxido de sodio. Los pasos para la obtención del biodiesel son los siguientes:

- 1) Se cargó el reactor con 600 ml aceite de fritura y la solución preparada de metanol con el catalizador disuelto en proporciones del diseño de experimentos que se aplicó (6:1 y 9:1 con 0,5 y 1% de catalizador). El volumen total que se cargó de ambos reactivos siempre fue un 70 % del volumen total del reactor (750 a 830 cm³).
- 2) Se realizó un calentamiento rápido mediante la fuente de calor, hasta que alcanzó la temperatura de acuerdo a cada ensayo como son: 160°C, 180°C y 200°C.

- 3) La temperatura de reacción fue controlada mediante la termocupla del equipo, se registraron los datos de temperatura y presión durante el proceso de reacción.
- 4) Se retiró el calor del reactor una vez que llega a la temperatura de reacción seleccionada y se enfrió el mismo, con el fin de detener la reacción.
- 5) La agitación se mantuvo durante el período de calentamiento y continuó hasta que se enfríe el producto.
- 6) Una vez frío el reactor, se descargó el contenido del mismo a través de las válvulas de salida en un matraz de 1000 cm³, se registró el volumen del producto obtenido como (volumen total).
- 7) Del matraz se pasó a un embudo de separación y se dejó en reposo por una hora, por decantación la glicerina de color café oscuro se separó rápido del biodiesel por tener una mayor densidad se va al fondo del embudo, se retiró en un matraz y se registra su volumen.
- 8) Luego el biodiesel crudo se sometió a una destilación simple para retirar el exceso de metanol.
- 9) Posteriormente, el biodiesel se lavó con agua atomizada para retirar los residuos secundarios de la reacción especialmente jabón, catalizador y glicerina, se lavó varias veces. La cantidad de agua utilizada fue de 30 ml por cada 100 ml de biodiesel y se lavó tres hasta que el agua de lavado quede transparente.
- 10) Una vez eliminados los productos secundarios el biodiesel se calienta hasta 105°C por 10 minutos para secar o retirar los residuos de agua y metanol. Se enfría y se registra el volumen de biodiesel refinado de color amarillo transparente. Se guarda en envases con tapa y etiquetados hasta que se realice los análisis físico- químicos.

Los pasos del proceso que se indicó previamente se resumen en la Figura 10.

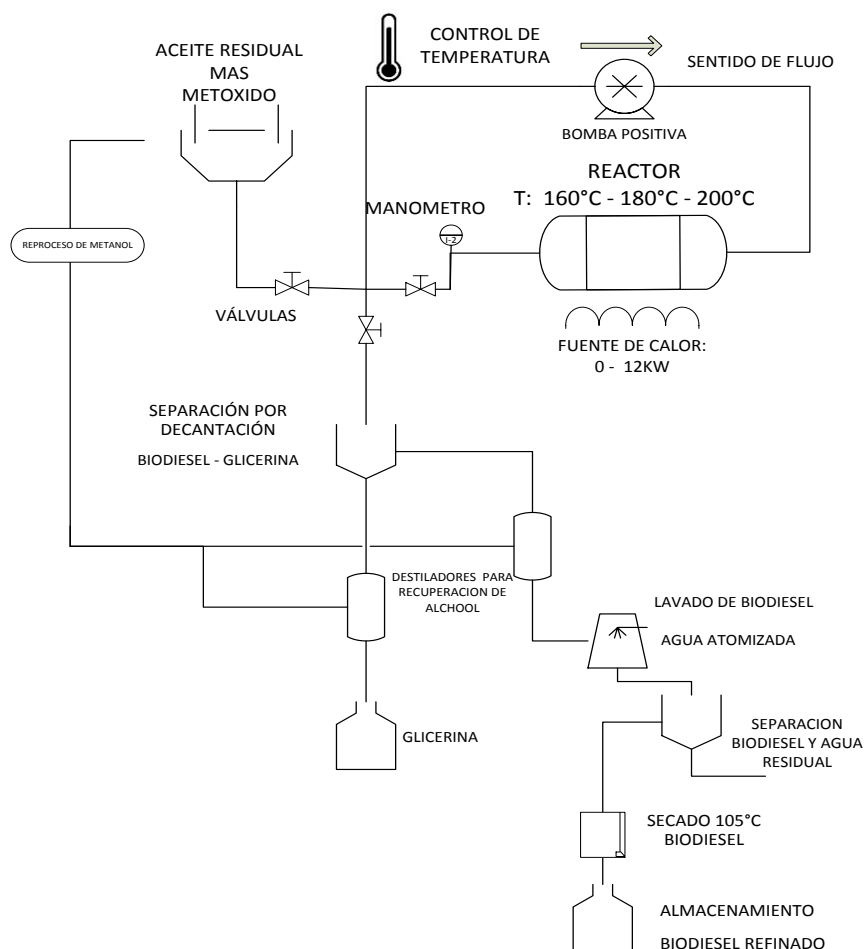


Figura 10. Esquema del proceso de obtención de biodiesel por transesterificación de aceite de fritura usado. Fuente. Sanaguano (2017)

3.2.2.1. Purificación o refinado del biodiesel.

Las etapas de purificación del biodiesel contemplan distintas operaciones unitarias como decantación, lavado y secado, con el fin de obtener un combustible de acuerdo a lo estipulado por las normas nacionales Norma INEN e internacionales (ASTM D-6751 y EN 14214).

3.2.2.2. Decantación.

La decantación es un método físico para la separación de mezclas heterogéneas que se ocupa de la separación de un sólido o líquido denso de otro fluido que se caracteriza por ser menos denso y entonces por esta característica ocupará la parte de arriba de la mezcla que forman ambos. La decantación se emplea para separar una mezcla heterogénea formada por un líquido y un sólido insoluble en él

(sedimentado), o dos líquidos inmiscibles entre sí (que no se disuelven) y que tienen diferente densidad.

Por las características que presenta el biodiesel después de la reacción se aplica una decantación líquido-líquido: se separan líquidos que no pueden mezclarse y tienen densidades diferentes; el líquido más denso (glicerina) se acumula en la parte inferior del sistema. En el laboratorio se usa un embudo de separación, el biodiesel separado se procede posteriormente al lavado.

3.2.2.3. Lavado y secado del biodiesel.

El objetivo de la purificación es la obtención de mezclas de ésteres metílicos con bajos niveles de contaminación. El proceso de purificación inicia con varias etapas de lavado con el fin de remover desechos del catalizador y de metanol presente (Arias Tamayo, 2012)

El biodiesel está constituido principalmente por mezclas de ésteres metílicos pero también puede contener restos de glicerina jabón, glicéridos, ácidos grasos libres, agua, etc. Las presencias de estos compuestos afectan en menor o mayor medida la calidad del biodiesel, por lo tanto es necesario lavar el biodiesel recomienda (Castells & Bordas, 2012).

El biodiesel obtenido se procede a calcular el rendimiento de la reacción de transesterificación, para lo cual es necesario conocer los datos del volumen de biodiesel que se obtuvo y el volumen de aceite con el que se inició la reacción y para el cálculo se basa en la experiencia de (Elkady et al., 2015) que utiliza la formula siguiente:

$$\text{Volumen Rendimiento \%} = \frac{\text{Volumen del producto}}{\text{Volumen del aceite}} \times 100$$

3.3. Caracterización físico del biodiesel

Se realizaron una serie de ensayos para comprobar la calidad del combustible y el nivel de impurezas remanentes en el proceso de producción del biodiesel, para ello

existen normativas en el ámbito europeo (EN), americano (ASTM) y ecuatoriano (NTE INEN) basadas en las anteriores.

3.3.1. Densidad del biodiesel

Estos análisis se realizaron, siguiendo los procedimientos del Instituto Nacional Ecuatoriano de Normalización (INEN)-2482, 2009, la densidad de biodiesel debe cumplir con las especificaciones establecidas por el sistema de normalización American Society for Testing and Materials (ASTM)- D 1298, la muestra dentro del rango de temperatura prescrito es transferida a una probeta que este a la misma temperatura aproximadamente. El densímetro adecuado es sumergido y se espera que se detenga. Después que alcanza la temperatura de equilibrio, se lee el densímetro y se anota la temperatura.

Procedimiento

1. Llevar el cilindro del hidrómetro y el termómetro a aproximadamente 15 ° C de la temperatura de prueba.
2. Transferir la muestra al cilindro de hidrómetro limpio estabilizado con temperatura sin salpicaduras, para evitar la formación de burbujas de aire y minimizar la evaporación de los componentes de menor punto de ebullición de las muestras más volátiles. (Advertencia: Extremadamente inflamable, los vapores pueden causar un incendio repentino)
3. Las muestras que contienen alcohol u otros materiales solubles en agua deben colocarse en el cilindro por sifonado.
4. Retire las burbujas de aire formadas después de haberlas recogido en la superficie de la porción de prueba, tocando con un pedazo de papel de filtro limpio antes de insertar el hidrómetro.
5. Colocar el cilindro que contiene la porción de prueba en posición vertical en un lugar libre de corrientes de aire y donde la temperatura del medio circundante no cambie más de 2 °C durante el tiempo necesario para completar el ensayo. Cuando la temperatura de la porción de ensayo difiere en más de 2°C de la temperatura

ambiente, utilice un baño a temperatura constante para mantener una temperatura uniforme durante toda la duración del ensayo.

6. Inserte el termómetro o dispositivo de medición de temperatura adecuado y agite la porción de prueba con una varilla de agitación, utilizando una combinación de movimientos verticales y de rotación para asegurar una temperatura y densidad uniformes en todo el cilindro del hidrómetro. Registre la temperatura de la muestra a 0,1 °C más cercano y retire el termómetro / dispositivo de medición de temperatura y la varilla de agitación del cilindro del hidrómetro.
7. Bajar el hidrómetro apropiado al líquido y liberarlo cuando esté en una posición de equilibrio, teniendo cuidado de no mojar el vástago por encima del nivel en el que flota libremente. Para los líquidos transparentes o translúcidos de baja viscosidad, observar la forma del menisco cuando el hidrómetro se presiona por debajo del punto de equilibrio de aproximadamente 1 a 2 mm y se permite volver al equilibrio. Si el menisco cambia, limpie el vástago del hidrómetro y repita hasta que la forma del menisco permanezca constante.
8. Para líquidos viscosos opacos, se permite que el hidrómetro se asiente lentamente en el líquido.
9. Para líquidos de baja viscosidad transparentes o translúcidos deprimen el hidrómetro sobre dos divisiones de la escala en el líquido, y luego lo liberan, impartir un ligero incremento para el hidrómetro en la liberación de colaborar en el restablecimiento de descansar flotando libremente de las paredes del cilindro del hidrómetro. Asegúrese de que el resto del vástago del hidrómetro, que está por encima del nivel del líquido, no se humedece, ya que el líquido en el vástago afecta la lectura obtenida.
10. Deje suficiente tiempo para que el hidrómetro llegue a descansar, y para que todas las burbujas de aire lleguen a la superficie. Retire las burbujas de aire antes de tomar una lectura
11. Cuando el densímetro haya reposado flotando libremente lejos de las paredes del cilindro, lea la lectura de la escala del hidrómetro al quinto más cercano de una división a escala completa de acuerdo con.

12. Para los líquidos transparentes, registre la lectura del hidrómetro como el punto de la escala del hidrómetro en el que la superficie principal del líquido corta la escala colocando el ojo ligeramente por debajo del nivel del líquido y levantándolo lentamente hasta que la superficie, vista por primera vez Como una elipse distorsionada, parece convertirse en una línea recta que corta la escala del hidrómetro (véase la figura 11).

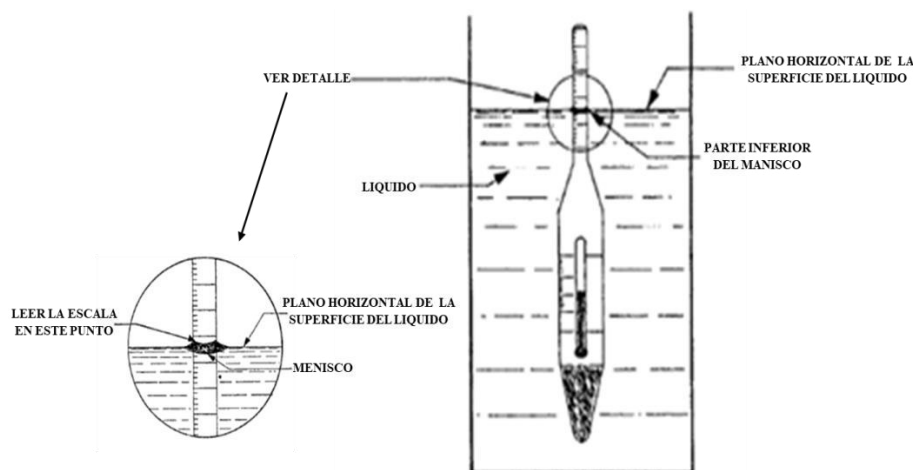


Figura 11. Lectura de la escala del hidrómetro para líquidos transparentes.

Fuente. Norma ASTM D 1298

3.3.2. Viscosidad cinemática

La viscosidad cinemática es una propiedad física de los combustibles, como el biodiesel es un biocombustible se realiza el análisis de esta propiedad mediante el método PNE/DPEC/ASTM D- 445. El método de ensayo especifica un procedimiento para la determinación de la viscosidad cinemática, V , en productos de petróleo líquidos, tanto transparentes como opacos, mediante la medición del tiempo en que un volumen de líquido fluye bajo el efecto de la gravedad a través de un viscosímetro capilar de vidrio calibrado. El rango de viscosidades cinemáticas comprendido en este método de ensayo es de 0,2 a 300 000 mm²/s (ASTM D- 445).

La norma ASTM D 445 (2006), describe la metodología para la determinación de Viscosidad cinemática de líquidos transparentes y opacos, misma que expone, que el tiempo se mide para un volumen fijo de líquido que fluye bajo gravedad a través del capilar de un viscosímetro calibrado bajo una cabeza de accionamiento reproducible ya una temperatura controlada y conocida. La viscosidad cinemática (valor

determinado) es el producto del tiempo de flujo medido y la constante de calibración del viscosímetro. Se necesitan dos determinaciones de este tipo para calcular un resultado de viscosidad cinemática que sea el promedio de dos valores determinados aceptables.

Procedimiento

1. Ajustar y mantener el baño de viscosímetro a la temperatura de ensayo requerida dentro de los límites indicados de 15 a 100 °C.
2. Los termómetros se mantendrán en posición vertical en las mismas condiciones de inmersión que cuando se calibren.
3. Para obtener la medición de temperatura más fiable, se recomienda utilizar dos termómetros con certificados de calibración válidos. Medidor de temperatura en el rango de 0 a 100 °C.
4. Deberían visualizarse con un conjunto de lente que proporcione un aumento de aproximadamente cinco veces y estar dispuestos para eliminar errores.
5. Seleccione un viscosímetro calibrado limpio, seco, que tenga un rango que cubre la viscosidad cinemática estimada (es decir, un capilar ancho para un líquido muy viscoso y un capilar más estrecho para un líquido más líquido). El tiempo de flujo para los viscosímetros manuales no debe ser inferior a 200 s o el tiempo más largo indicado en la Especificación D 446. Se permiten tiempos de flujo de menos de 200 segundos para viscosímetros automáticos.
6. Los detalles específicos del funcionamiento varían para los diferentes tipos de viscosímetros. Las instrucciones de servicio para los diferentes tipos de viscosímetros se indican en la Especificación D 446.
7. Cuando la temperatura de prueba esté por debajo del punto de rocío, llene el viscosímetro de la manera normal requerida en 1. Para asegurar que la humedad no se condense o no se congele en las paredes del capilar, extraer la porción de prueba en el capilar de trabajo y la bombilla de sincronización, colocar tapones de goma en los tubos para mantener la porción de prueba en su sitio e insertar el viscosímetro en el baño. Después de la inserción, deje que el viscosímetro alcance la temperatura del

baño y retire los tapones. Cuando se realizan determinaciones manuales de viscosidad, no utilice los viscosímetros que no se puedan retirar del baño a temperatura constante para cargar la porción de muestra.

8. Se permite, pero no se requiere, el uso de tubos de secado sueltos, fijados a los extremos abiertos del viscosímetro. Si se utilizan, los tubos de secado deben ajustarse al diseño del viscosímetro y no restringir el flujo de la muestra por las presiones creadas en el instrumento.

3.3.3. Determinación del Punto de Inflamación

La temperatura del punto de inflamación es una medida de la tendencia de la muestra de ensayo para formar una mezcla inflamable con aire bajo condiciones controladas de laboratorio. Es sólo una de una serie de propiedad que debe ser considerado en evaluar el riesgo general de inflamabilidad de un material (ASTM D-92)

El departamento de Transporte de EE.UU y el departamento de trabajo (OSHA) ha establecido que los líquidos con un punto flash bajo de 37,8°C (100°F) son inflamables, según lo determinado por estos métodos de prueba.

El análisis del punto de inflamación se realiza en tres muestras de biodiesel, se sigue mediante el método PNE/DPEC/ASTM D-92 en el Laboratorio del Departamento de Petróleos, Energía y Contaminación de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Central del Ecuador.

3.3.4. Caracterización química del biodiesel

3.3.4.1. Determinación del índice de cetano.

El índice de cetano es ampliamente utilizado como parámetro de la calidad del combustible diésel relacionado con el tiempo de retardo del encendido y la calidad de combustión. Si mayor sea el número de cetano, mejor es en sus propiedades e ignición. Se requiere un número de cetano adecuado para buen rendimiento del motor. Los números altos de cetano ayuda a asegurar una buena propiedad de arranque en frío y minimizar la formación de humo blanco. Este análisis se realiza

en el Laboratorio del Departamento de Petróleos, Energía y Contaminación de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Central del Ecuador y se basan en el método PNE/DPEC/ASTM D-287. (Ruíz, 2015)

3.3.4.2. Corrosión a la lámina de cobre.

Este método determina la acción corrosiva del biodiesel sobre el cobre. Según la Norma ASTM D130 / EN ISO 2160 consiste en sumergir una lámina pulida de cobre en una cantidad determinada de muestra y se calienta en condiciones de temperatura y tiempo especificadas. Al finalizar el tiempo de calentamiento, se retira la lámina de cobre, se lava y el color se compara con los patrones de corrosión.

Procedimiento

Este procedimiento se utilizó para determinar la acción corrosiva de los diferentes combustibles sobre algunas de las partes de los sistemas de inyección fabricadas en cobre. El ensayo consistió en introducir una tira de cobre pulido en una determinada cantidad de muestra, durante el tiempo (3 horas mínimo y 5 máximo) y a la temperatura (100° C) especificados para el producto que se ensayó; al final de este período de tiempo, la tira de cobre se retiró, se lavó y se comparó con las tiras patrón ASTM D130 que se muestran en la Figura 12.



Figura 12. Láminas patrón para la norma ASTM D130

Fuente. (Corrosión al cobre ASTM D130)

3.3.4.3. Espectroscopia Infrarroja IR.

La espectroscopia infrarroja se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas, que corresponden a los niveles de energía de la molécula. Esta frecuencia depende de la forma de la superficie de energía potencial de la molécula, la geometría molecular, las masas atómicas y, posiblemente, el acoplamiento vibracional. Esta técnica funciona casi exclusivamente en enlaces covalentes, y se usa mucho en química orgánica. Se puede generar gráficos bien resueltos con muestras de una sola sustancia de gran pureza. Sin embargo, la técnica se utiliza habitualmente para identificación de mezclas complejas.

Manejo de la muestra

Las muestras que son líquidas a temperatura ambiente generalmente se examinaron en su forma pura. Se escogió valores de concentración y una longitud de trayecto óptico, de tal manera que la transmitancia quede entre 15 y 70%. Para líquidos puros, esto representa una capa muy delgada de unos 0,001-0,05 mm de espesor.

Para soluciones, lo más práctico es usar concentraciones de 10% y longitudes de celda de 0,1mm. Desgraciadamente, no todas las sustancias pueden disolverse a concentraciones razonables en un disolvente que no absorba en las regiones de interés. Cuando sea posible, el espectro debe obtenerse en una solución al 10% en CCl_4 con una celda de 0,1mm en la región de 4000 y 1333 cm^{-1} o al 10% en CS_2 en la región de $1333\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ (Willard et al., 1990).

3.3.4.4. Cromatografía de gases del biodiesel.

La cromatografía de gases, se ha convertido en uno de los métodos de análisis más eficaces con los que cuenta el químico. Esta técnica permitió la separación de cantidades extremadamente pequeñas de material, del orden de 10^{-4} a 10^{-6} gramos. Los análisis cuantitativos se efectúan muy fácilmente. La posibilidad de usar columnas más largas, produciendo un mayor número de platos teóricos, aumenta la eficacia de la separación más allá de cualquier otra técnica disponible. La técnica es aplicable dentro de un amplio campo de temperaturas (-70 a 500°C), lo cual posibilita la cromatografía de productos con un amplio campo de volatilidad. Los

análisis por cromatografía de gases requiere muy poco tiempo, si se los compara con otros métodos analíticos (Pasto & Jhonson, 2003).

Del Manual de Agilent technologies, la cromatografía es la separación de una mezcla de compuestos en sus componentes individuales. Se requieren tres pasos principales que son:

- 1.-Inyectar una muestra en el GC (se realiza en el inyector).
- 2.-Separar la muestra en componentes individuales (se realiza dentro de la columna del horno).
- 3.-Detectar qué compuestos había en la muestra (se realiza en el detector). Durante este proceso se muestran los mensajes de estado del GC 7820A de Agilent y el usuario puede hacer cambios en la configuración de los parámetros mediante el teclado en pantalla.

El área de un pico de un cromatograma de gases representa una medida cuantitativa de alguna propiedad física del material que atraviesa el detector. La respuesta relativa a los distintos compuestos dependerá del tipo de detector usado debiéndose hacer las adecuadas correcciones en los cálculos, si se quieren obtener datos de tipo cuantitativo (Pasto & Jhonson, 2003).

La presencia de esteres de mono alquilo totalmente convertidos es el requisito principal en el biodiesel de calidad. Un biodiesel de bajo grado con una menor conversión de éster metílico afecta a los parámetros de estándares de calidad y como resultado, el rendimiento del motor y la durabilidad es lo que manifiesta (Sandún, Prashanth, & Hernández, 2007).

Equipo

El equipo que se utiliza para este análisis es el Cromatógrafo de gases Agilent Technologies 7890A GC System, que tiene un detector de ionización de llama Agilent Technologies 5977 A MSD, la columna que se utiliza es 19091 F-105 HP-FFAP Inc 50m x 0,200 mm 0.33 Micron, el gas de arrastre es el nitrógeno, la temperatura de inyección de 250°C y el tiempo de recorrido de 40 minutos.

3.4. Determinación del modelo cinético de la reacción del biodiesel obtenido en condiciones de metanol sub crítico.

De acuerdo a lo reportado por (Noureddine & Zhu, 1997), (Richard, Thiebaud-Roux, & Prat, 2013), (Glisic & Orlović, 2014), (Emeji, Afolabi, Abdulkareem, & Kalala, 2015) y (Janajreh, ElSamad, AlJaberi, & Diouri, 2015), respecto a la cinética de la reacción para la producción de biodiesel, los estudios cinéticos en la reacción de transesterificación de los aceites proporcionan parámetros para predecir el grado de reacción en un momento dado bajo condiciones de reacción particular.

Por ejemplo para la reacción de transesterificación se propone la siguiente expresión de velocidad de reacción:

$$-\frac{d[TG]}{dt} = k_1[TG].[MeOH] - k_2[BD].[GL] \quad (1'')$$

Considerando el uso de un exceso del metanol durante la reacción, se puede asumir que la constante de reacción no dependerá del metanol, por lo tanto la velocidad se describe como una de pseudo primer orden para la reacción directa (triglicéridos) (Emeji et al., 2015) y de primer orden en el biodiesel y glicerina, resultando entonces de segundo orden global para la reacción inversa, (Noureddine & Zhu, 1997), teniéndose:

$$-\frac{d[TG]}{dt} = k_1[TG] - k_2[BD].[GL] \quad (2'')$$

Adicionalmente la consideración anterior es reforzada de acuerdo a la definición del orden de reacción dada por (Cea Bonilla, 2007) de la siguiente forma “Las reacciones de primer orden son aquellas cuya velocidad depende de la concentración de un reactivo elevado a la primera potencia y las reacciones de segundo orden son aquellas en las que la velocidad depende de la concentración de un reactivo elevado al cuadrado o de la concentración de dos reactivos”, la cual puede encontrarse también en la literatura corriente para el diseño de reactores químicos, (Fogler, 2006), (Levenspiel, 2004) y (Smith, 1991).

Durante las experiencias se tienen mediciones indirectas de diferentes concentraciones del biodiesel producido [BD] a diferentes tiempos de reacción (t), (se mide volumen de biodiesel producido) y mediante la estequiometria de la reacción se determinan las concentraciones de las otras especies involucradas [TG], [MeOH] y [GL] en esos instantes de tiempo.

Para la estimación de la velocidad de la reacción, dada por el termino derivativo de la izquierda de la ecuación (2''), se procede a generar un modelo por correlación por mínimos cuadrados, para la concentración del aceite (TG] en función del tiempo t, empleando el programa Table Curve 2D (SYSTAT, 2002):

$$[TG] = F(t) \quad (3'')$$

Estos modelos de correlación deben tener un alto coeficiente de correlación, y su expresión debe ser fácilmente derivable, por lo que generalmente se utilizan modelos de tipo polinómicos. La estimación de la velocidad de la reacción se obtiene entonces derivando el modelo de correlación obtenido, cuya derivada se iguala con la ecuación (2''), resultando:

$$-\frac{d[TG]}{dt} = k_1[TG] - k_2[BD] \cdot [GL] = \frac{dF(t)}{dt} \quad (4'')$$

Para las concentraciones de las otras especies involucradas en la ecuación (4''), [BD] y [GL] igualmente se obtienen correlaciones de los datos disponibles por estequiometria en función del tiempo. Si se considera que inicialmente no había presencia del biodiesel y glicerina en el reactor, de acuerdo a la estequiometria de la reacción se puede escribir que:

$$[BD] = [GL] = G(T) \quad (5'')$$

Ahora bien, sustituyendo las ecuaciones (3'') y (5'') en la ecuación (4''), resulta la igualdad:

$$-\frac{d[TG]}{dt} = k_1 \cdot F(t) - k_2 \cdot G(t)^2 = \frac{dF(t)}{dt} \quad (6'')$$

La igualdad dada en la ecuación (6) permitirá entonces, para un conjunto de valores determinados a diferentes instantes de tiempo, utilizando la técnica de minimización (Generalized Reduced Gradient **GRG**) (Escudero, 1978), utilizando como herramienta el complemento de aplicación Solver de Excel®, para determinar los valores para las constantes de velocidad directa e inversa dadas por k_1 y k_2 .

De acuerdo a lo anterior se tiene que para determinar la cinética de reacción del biodiesel en las diferentes temperaturas de los experimentos realizados en esta investigación se requiere de los datos originales de las sustancias participantes. A continuación se describe los pasos seguidos para obtener los parámetros cinéticos que representen la ecuación establecida y el método que permitirá la validación de la misma.

1. Generar a partir de los datos originales de volumen valores de concentraciones.
2. Calcular las concentraciones de todas las especies involucradas (aceite, metanol y glicerina) a partir de los datos de biodiesel disponibles, densidades y relación estequiométrica másica.
3. Con los datos disponibles de concentración experimental, usando el software Table Curve 2D, obtener modelos por correlación y representar estos datos mediante una ecuación, ver ejemplo en la Figura 13

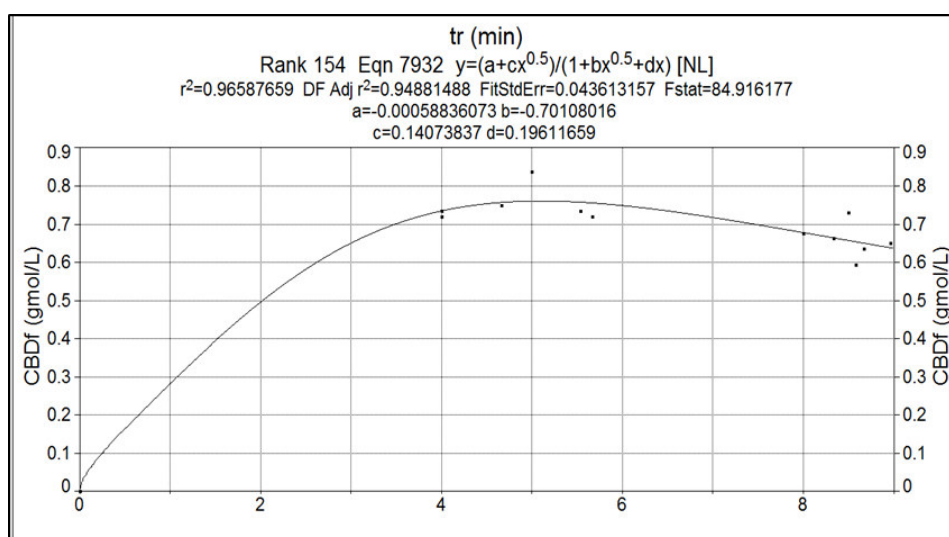


Figura 13. Modelo de correlación para biodiesel

4. Este ajuste por modelo de correlación se realiza para cada especie involucrada, e igualmente se utilizan los modelos de correlación para calcular las derivadas de las concentraciones.

Para el aceite se tienen entonces valores para $-dC_{Ac}/dt$

Por ejemplo, para el aceite se plantea entonces:

$$-\frac{dC_{Ac}}{dt} = k_1 * C_{Ac} - k_2 * C_{BD} * C_{GL}$$

5. A partir de cada modelo de correlación se generan datos en función del tiempo para $(-dC_{Ac}/dt)$, C_{Ac} , C_{BD} y C_{GL} .

6. Se determinan las constantes de velocidad a la temperatura del ensayo, mediante la técnica de minimización (**GRG**) (Escudero, 1978), utilizando como herramienta el complemento de aplicación Solver de Excel®, empleando para ello los valores generados para $(-dC_{Ac}/dt)$, C_{Ac} , C_{BD} y C_{GL} .

7. Este procedimiento se aplica con los datos obtenidos en cada una de las temperaturas de reacción.

9. La validación de que la ecuación sea de primer orden para la reacción directa se hace tomando en cuenta lo establecido en (Levenspiel, 2004), “Para analizar los datos cinéticos se emplean dos métodos: el *integral* y el *diferencial*.”

En el **método integral** se selecciona una forma de ecuación cinética. Una vez integrada esta ecuación, de su forma se deducen las coordenadas que han de tomarse para que la representación del tiempo frente a una función de la concentración sea una recta. Si los datos experimentales se distribuyen sobre una recta, decimos que es satisfactoria la ecuación cinética seleccionada”.

3.5. Determinación de la cantidad de gases emitidos por la combustión del biodiesel y el diésel de petróleo.

Las pruebas se realizaron en un generador eléctrico a diésel marca Kubota – GL 1200 NB, cuyas especificaciones se muestran en el (Cuadro 11) Se tomaron mediciones a 1500 rpm con la operación del motor en vacío y en el mismo día, buscando tener prácticamente las mismas condiciones atmosféricas y ambientales.

Cuadro 11. Especificaciones del generador eléctrico Kubota.

Tipo	Diésel, 4 ciclos, agua de refrigeración
Bomba de inyección	Directa
Aspiración	Natural
Cilindros	2
Cilindrada	802 cm ³
Velocidad nominal	8,8 kw/36,7 r/s (12, OPS/2200 rpm)
Revoluciones por minuto	1800 (rpm)

Fuente. (Kubota, 2010)

Después de tomar los datos del medio ambiente y calentar el motor, se inició la alimentación del combustible (diésel y luego biodiesel) y se estabilizaron las rpm deseadas en el motor, a fin de proceder con el proceso de medición. Para las mediciones de interés se tomaron tres muestras y posteriormente se promedió el valor tomado. Para cada uno de las pruebas se tomaron los datos que reporta el equipo medidor de gases BACHARACH ECA 450 (Bacharach, 2014), los cuales se describen más abajo como características de medición del equipo, además se midió el consumo de combustible para establecer la relación entre los gases de combustión emitidos por consumo de combustible.

Características de medición del BACHARACH ECA 450

- Mide y muestra el O₂ y el CO en los gases de combustión, la presión (draft), la temperatura de aire primario y la temperatura de los gases de chimenea.
- Calcula la eficiencia de la combustión, el exceso de aire y el CO₂.
- Como una opción, mide y muestra NO, NO₂, SO₂, HC (combustibles equivalentes al metano) y CO (en rango alto de 4,000 a 80,000 ppm).
- Como opción, calcula NO_x (la combinación de NO y NO₂) y calcula CO, SO₂ y NO_x referenciados de manera individual a un nivel de Oxígeno definido por el usuario de entre 0 y 15%.

- Purga automáticamente con aire fresco el sensor de CO de bajo rango si el nivel de CO excede 4,000 ppm. En este momento, el analizador cambia automáticamente a su sensor opcional de CO de alto rango, si lo tiene instalado.
- Cuando el analizador se enciende por primera vez, automáticamente pone en ceros en aire ambiente todos los canales de los sensores
- . • Muestra la temperatura ya sea en °C o en °F.
- Muestra la presión ya sea en pulgadas de columna de agua (inwc), milibares (mb), Pascales (Pa) o hecto Pascales (hPa).
- Opcionalmente, muestra las conversiones de contaminación para CO, NO, NO₂ y SO₂. Las conversiones de contaminación incluyen partes por millón (ppm), libras de contaminante por millón de BTU (#/MBTU), miligramos de contaminante por metro cúbico de gas (mg/m³) y gramos de contaminante por gigajoule (g/GJ).

CAPITULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización Física de los aceites de fritura

4.1.1. Análisis, Interpretación y discusión de resultados de la Densidad del aceite de fritura

La condición física del aceite de fritura que se recolectó de los restaurantes Rico pollo, Forastero y la Carreta de la ciudad de Guaranda- Ecuador, presentó un aspecto heterogéneo en su textura. El color de aceite era café oscuro, olor muy fuerte y con muy poca cantidad de sólidos, denso, poco viscoso y luego de tres meses de almacenamiento de estos aceites los recipientes generalmente presentaron dos fases, una fase (líquida) menos densa y la otra más densa (sólida). La fase densa de un color café claro, olor fuerte y textura muy pastosa que se encontraba pegada a las paredes del recipiente plástico. Por lo que se requirió de un pretratamiento, que consistió en separar la parte sólida y los residuos de alimentos mediante una filtración.

Luego de la filtración se realizó el análisis de tres muestras que representan a los lugares antes indicados, ya que estos lugares generaban mayor cantidad de aceites, el análisis se realizó por triplicado en el Laboratorio de la Universidad Estatal de Bolívar Facultad de Ciencias Agropecuarias y del Ambiente de la ciudad de Guaranda Ecuador.

Los resultados de estas mediciones se presentan en el (Cuadro 12), los promedios de densidad de las tres muestras de aceites presentaron valores entre 0,918 a 0,920 gr/ml los mismos que sobrepasan el límite máximo de la Norma INEN 35 establecida para aceites comestibles, lo cual es un indicativo de que estos aceites presentan una mayor densidad de un aceite sin usar, esto se debe a su saturación y por ende al mayor tiempo de calentamiento que ha pasado el aceite. Los valores obtenidos de

estos análisis son aproximados a los datos presentados por (Ordoñez, Chaves, Rodríguez, Murcia, & Alvarado, 2013), donde reporta 0,911 gr/ml para el aceite de cocina (desecho). Mientras que (Medina et al., 2015) obtuvo valores de 0,924 gr/ml que es un dato mayor al de los aceites analizados en este estudio.

Cuadro 12. Densidad de tres muestras de aceite de fritura usado

	Densidad (50°C/agua a 20°C) (gr/ml)			Promedio	Mínimo	Máximo	METODO DE ENSAYO
Muestra # 1	0,920	0,917	0,923	0,920	0,8957	0,910	NTE INEN 35
Muestra # 2	0,918	0,921	0,922	0,920	0,8957	0,910	NTE INEN 35
Muestra # 3	0,916	0,918	0,920	0,918	0,8957	0,910	NTE INEN 35

Fuente . Sanaguano (2017)

4.1.2. Análisis e Interpretación del Índice de acidez del aceite de fritura

Los valores obtenidos del análisis de acidez de las muestras de los aceites de fritura se presentan en el Cuadro 13.

Cuadro 13. Datos de acidez del aceite de fritura.

Muestra	Acidez (como ácido oleico)				Método de ensayo NTE INEN 38	
	(%)			Promedio	Mínimo	Máximo
# 1	3.198	3,221	3.312	3,243	-	0,10
# 2	3.189	3,195	3.19	3,191	-	0,10
# 3	3,02	3,010	2,978	3,006	-	0,10

Fuente. Sanaguano (2017)

La Norma NTE INEN 38 establece un máximo de 0,1% de acidez para los aceites comestibles y al comparar con los datos obtenidos se determinó que todos los valores superan el valor máximo de la Norma, estos resultados es un indicador de que el aceite pasó por una etapa de calentamiento prolongado. Estos valores de acidez se

deben probablemente a que a mayor tiempo de fritura se produce una liberación de ácidos grasos desde los triglicéridos que forman los distintos aceites, lo cual puede favorecer la formación de humo y/o de sabores indeseables (rancidez hidrolítica) manifiesta (Ayala Ramirez, 2011).

(Kar, Gupta, & Kumar, 2012) y Ordoñez et al. (2013) dicen que, la presencia de calor y agua acelera la hidrólisis de triglicéridos y por tanto aumenta el contenido de ácidos grasos libres. Los valores de acidez del cuadro 10, presentan valores bajos comparados con otros aceites de fritura que han sido estudiados por Ordoñez et al., (2013) que reporta valores de 9, 193 (%m/m ácido oleico) para el aceite de cocina (desecho) y de 1, 87 para los aceites de cocina usados. Bulla et al. (2014) en su trabajo realizado sobre el análisis de acidez de aceites de fritura usados determinó valores de 7,65 lo que se deduce que el índice de acidez de las tres muestras de aceites analizadas presentaron valores menores comparados con los de otros autores.

4.1.3. Análisis e Interpretación y discusión de la Humedad del aceite de fritura

El análisis de humedad que se realizó en las muestras de aceite de fritura usado, se determinó de acuerdo a la Norma NTE INEN 39, los resultados se presenta en el (Cuadro 14).

Cuadro 14. Análisis de humedad del aceite de fritura usado.

Humedad y materia volátil % en masa				Promedio	Mínimo	Máximo	Método de ensayo
Muestra # 1	0,109	0,099	0,101	0,103	-	0,05	NTE INEN 39
Muestra # 2	0,099	0,095	0,104	0,099	-	0,05	NTE INEN 39
Muestra # 3	0,089	0,095	0,090	0,091	-	0,05	NTE INEN 39

Fuente. Sanaguano (2017)

En base a los datos del (Cuadro 14), se observa que sobrepasan el valor máximo permitido por la norma NTE INEN 39 que establece que el valor máximo de

humedad y material volátil de los aceites comestible es de 0,05%. En el trabajo realizado por Ordoñez et al. (2013) sobre esta característica reportan valores de humedad en los aceites de fritura con porcentajes de 0,1046 mayor a los obtenidos en este trabajo de investigación.

4.1.4. Análisis e Interpretación y discusión del índice de refracción del aceite de fritura.

El análisis del índice de refracción se realiza en base a la norma NTE INEN 42 y los resultados se presentan en el Cuadro 15. Esta propiedad física de los aceites comestibles, es característico dentro de ciertos límites para cada aceite por lo que es un indicador de la pureza del aceite. Este valor está relacionado con el grado de saturación, con la razón cis/trans de los dobles enlaces y puede estar influenciando por el daño que sufre el aceite tras la oxidación expone (Soto Vásquez, 2011) y a la vez determina índice de refracción de algunos aceites: aceite de maíz 1,465-1,468, aceite de semilla de mostaza 1,461-1,469, aceite de palma 1,454-1,456 y aceite de almendra de palma 1,448-1452.

Cuadro 15. Índice de refracción del aceite de fritura

Índice de refracción a 25°C					Promedio	Mínimo	Máximo	Método de ensayo
Muestra # 1	1,460	1,462	1,460	1,461	1,454	1,456	NTE INEN 42	
Muestra # 2	1,459	1,458	1,458	1,458	1,454	1,456	NTE INEN 42	
Muestra # 3	1,457	1,458	1,457	1,457	1,454	1,456	NTE INEN 42	

Fuente . Sanaguano (2017)

Ordoñez et al. (2013), obtiene valores de índice de refracción de 1,4605 a 50°C de aceite de cocina de desecho, comparado con los valores promedios de este trabajo a la temperatura de 25°C están cercanos. Comparados con la Norma NTE INEN 42 sobrepasan el valor máximo para aceites comestibles que es de 1,456. Finalmente se concluye que, los valores de índice de refracción del (Cuadro 15) expresan que las tres muestras de aceites no son puros y que tiene un grado de saturación.

4.2. Análisis e Interpretación y discusión de resultados del Biodiesel obtenido en condiciones sub críticas.

Para definir las variables de estudio se ha revisado los diferentes métodos de obtención de biodiesel por catálisis homogénea (Cuadro 2), de lo cual se considera algunas desventajas que tiene este método como: tiempos largos de reacción más de dos horas y para aquellos aceites con alto grado de acidez se debe realizar una esterificación de mínimo una hora de reacción con alcohol y ácido para bajar la acidez y luego someter al proceso de catálisis alcalina, este proceso de catálisis ácido base requiere de más tiempo de reacción, se utiliza más alcohol y reactivos, lo cual represente una desventaja con otras metodologías.

En el (Cuadro 4), se resumen experiencias realizados por varios autores que han utilizado el método sub crítico y supercrítico para obtener el biodiesel, en el cual se observa las siguientes condiciones: las temperaturas que han experimentado va desde 150°C a 400°C , el alcohol más utilizado es el metanol en las proporciones de relación molar de 12:1 hasta 45:1, esto demuestra que se necesitan mayores cantidades de alcohol para que la reacción se realice en las condiciones supercrítica

Mientras que, en la presente investigación ha dado resultados en las condiciones siguientes: temperatura de 160°C a 200°C , la cantidad de metanol fue en una relación molar de 6:1 y 9:1, es decir, una cantidad menor de metanol comparado con las experiencias anteriores del (Cuadro 4), otra ventaja que presentó este método es el tiempo de reacción que se empleó fue de 10 minutos, si se compara con la experiencia de (Glisic & Orlović, 2014) que empleó horas y las de Jiang et al. (2014) que empleó 30 minutos.

En el Cuadro 16, se presenta los resultados de las combinaciones de las variables y niveles de estudio de esta investigación, siendo 12 combinaciones y como se realizó por triplicado cada combinación dio un total de 36 unidades experimentales, en estas pruebas se midió: temperatura, presión, tiempo de reacción, volumen de biodiesel refinado, volumen de glicerina, densidad, y rendimiento.

Cuadro 16. Resultados del biodiesel obtenido en condiciones de metanol subcrítico

Códg. de tratamiento	Vol. de aceite ml	Vol. de metanol ml	Presión (PSI)	Tiempo (s)	Vol. biodiesel Refinado ml	Rend.	Vol. de Glicerina ml	Dens. (g/ml)
a1b1c1	600	150	9	240	500	83,33	120	0,882
	600	150	10	280	510	85,00	110	0,885
	600	150	11	300	570	95,00	110	0,878
a1b1c2	600	150	38	600	560	93,33	130	0,877
	600	150	40	560	520	86,67	125	0,875
	600	150	42	600	550	91,67	120	0,875
a1b1c3	600	150	48	668	490	81,67	125	0,88
	600	150	47	674	505	84,17	125	0,881
	600	150	50	680	500	83,33	125	0,881
a1b2c1	600	150	17	240	490	81,67	135	0,875
	600	150	20	340	490	81,67	140	0,876
	600	150	18	332	500	83,33	150	0,885
a1b2c2	600	150	32	420	500	83,33	125	0,875
	600	150	30	410	500	83,33	130	0,879
	600	150	35	460	530	88,33	135	0,88
a1b2c3	600	150	38	535	480	80,00	170	0,887
	600	150	40	600	450	75,00	200	0,885
	600	150	40	610	500	83,33	160	0,885
a2b1c1	600	230	43	480	510	85,00	160	0,875
	600	230	43,5	500	500	83,33	175	0,877
	600	230	44	510	550	91,67	165	0,875
a2b1c2	600	230	47,3	456	525	87,50	160	0,875
	600	230	48,2	462	475	79,17	175	0,88
	600	230	47	484	500	83,33	180	0,877
a2b1c3	600	230	52	500	575	95,83	175	0,881
	600	230	50,5	489	520	86,67	175	0,887
	600	230	51,3	500	520	86,67	160	0,885
a2b2c1	600	230	40	520	480	80,00	200	0,882
	600	230	41,6	538	490	81,67	200	0,886
	600	230	40,8	515	448	74,67	210	0,887
a2b2c2	600	227	50,2	598	590	98,33	200	0,878
	600	230	49	600	535	89,17	210	0,882
	600	230	51,4	600	550	91,67	200	0,881
a2b2c3	600	227	54,2	693	510	85,00	250	0,885
	600	230	55,6	700	500	83,33	250	0,887
	600	230	56	710	480	80,00	260	0,885

Fuente. Sanaguano (2017)

Las variables seleccionadas fueron: temperatura de reacción, relación molar metanol - aceite y concentración de catalizador, consideradas como las principales que afectan el rendimiento del producto en términos de producción de biodiesel como exponen en sus escritos (López et al., 2015; Ramírez et al., 2012; Bulla et al., 2014; Medina et al., 2015; (Arteaga et al., 2010, pág.39).

(Atadashi Musa, 2016, pág. 24) comenta de su experiencia que la relación molar estequiométrica de alcohol a aceite para la transesterificación es de 3:1 y la reacción es reversible, se requieren relaciones molares superiores para aumentar la miscibilidad y mejorar el contacto entre la molécula de alcohol y el triglicérido. Además, añade que la reacción es incompleta para relaciones molares por debajo de 6:1. Y para una relación molar de 15:1, la separación de glicerol fue complicada y el rendimiento aparente de biodiesel se redujo porque una fracción del glicerol permaneció en la fase de biodiesel. Por esta razón, la relación molar 9: 1 parece ser la más adecuada.

A partir de los datos del Cuadro 16 se procede al análisis estadístico para conocer la interacción entre las variables en la reacción. El diseño estadístico aplicado fue: un diseño de bloques completamente al azar con arreglo factorial (tres factores: A, B, C) de acuerdo con (Clever & Scarisbrick, 2001, pág. 332) y (Kuehl, 2000, pág. 223)

Las variables y factores de estudio fueron:

Factores

A: Relación molar; B: porcentaje de hidróxido de sodio; C: Temperatura de reacción

Variables

A1 = 6:1, A2 = 9:1; B1 = 0,5% , B2 = 1,0%; C1 = 160⁰C, C2 = 180⁰C, C3 = 200⁰

4.2.1. Análisis, Interpretación y discusión sobre la glicerina que se obtuvo como producto de la reacción

La Glicerina es el segundo producto más importante en el proceso de transesterificación para hacer biodiesel. La glicerina constituye moléculas de triglicéridos cuando se combina con los ácidos grasos (oleico, palmítico, láurico y esteárico). Además, aparece en las membranas celulares de los vegetales y los animales a modo de fosfolípidos (Shafiei, Rastegari, Gorji, & Ghaziaskar, 2017).

4.2.1.1. *Análisis de varianza con respecto al volumen de glicerina.*

En el análisis de varianza (ADEVA) del volumen de glicerina, tanto los valores del factor A (relación molar) como los del factor B (concentración del catalizador), factor C (Temperaturas de reacción), interacciones dobles A*B (Relación molar * concentración del catalizador) en interacción doble B*C (Concentración del catalizador * Temperatura de reacción) muestran diferencia estadística altamente significativa ($P \leq 0,01$), mientras que en las réplicas, e interacciones doble A*C (Relación molar * Temperatura de reacción) y triple A*B*C (Relación molar * Concentración del catalizador * Temperaturas de reacción), no existe diferencia estadística significativa, como se presenta en el (Cuadro 17).

Cuadro 17. Análisis de la Varianza (SC tipo III) para el volumen de glicerina

Fuente de variación	SC	gl	CM	F	p-valor
Replicas	179,17	2	89,58	1,19	0,3226 <i>ns</i>
Relación molar (RMolar)	31802,78	1	31802,78	422,97	<0,0001**
Catalizador (Catal.)	14002,78	1	14002,78	186,23	<0,0001**
Temperatura	4762,50	2	2381,25	31,67	<0,0001**
Interacciones					
RMolar*Catal. (A*B)	1111,11	1	1111,11	14,78	0,0009 **
RMolar*Temperatura (A*C)	18,06	2	9,03	0,12	0,8874 <i>ns</i>
Catal.*Temperatura (B*C)	3843,06	2	1921,53	25,56	<0,0001**
RMolar*Catal.*Temperatura (A*B*C)	226,39	2	113,19	1,51	0,2439 <i>ns</i>
Error experimental	1654,17	22	75,19		
Total	57600,00	35			
Coef. de determinación r^2	0,97				
CV	5,26				

Valores de P: **, $P \leq 0,01$ (Diferencia estadística altamente significativa); *ns*, diferencia estadística no significativa.

Fuente. Sanaguano (2017)

El coeficiente de determinación, r , resultó ser igual a 0,97. En consecuencia se puede concluir que el 97% de la variabilidad del volumen de glicerina, depende de la concentración del catalizador y temperatura de reacción. El coeficiente de variación es una calificación que permite a los investigadores evaluar la calidad estadística de las estimaciones.

Para estos tipos de muestra se considera que una estimación con un CV de hasta 7%,

es precisa; considerando el CV de 5,26% obtenido en esta investigación se puede concluir que es una valoración precisa. Por otra parte, valores de CV de entre 8 y el 14% significa que existe una precisión aceptable; de entre el 15 y 20% se considera una precisión regular y por lo tanto se debe utilizar con precaución. (DANE, 2008)

4.2.1.2. Comparación de medias con respecto a los factores de estudio en el volumen de glicerina

Relación Molar

En el (Cuadro 18) se hace el análisis del volumen de glicerina obtenido tomando como referencia de análisis las relaciones molares 6:1 y 9:1 (alcohol: de aceite de fritura usado) utilizado en este estudio.

Cuadro 18. Comparación de medias según la prueba de Tukey para la relación molar

Relación Molar	Medias
6:1	135,28 b
9:1	194,72 a

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)

Fuente. Sanaguano (2017)

Según el análisis de comparación de medias, existe diferencia estadística significativa para la relación molar ($p \leq 0,05$), donde la relación molar 9:1 presenta un mayor volumen de glicerina (194,72 ml), esto quiere decir que, a mayor relación molar, mayor contenido de glicerina.

Concentración del Catalizador

En el Cuadro 19, se hace el análisis del volumen de glicerina obtenido tomando como referencia de la concentración del catalizador 0,5 y 1% (NaOH).

Cuadro 19. Comparación de medias según la prueba de Tukey para la concentración del catalizador

Concentración del catalizador	Medias
0,5%	145,28 b
1%	184,72 a

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$).

Fuente. Sanaguano (2017)

En la comparación de medias existe diferencia estadística significativa y el 1% de catalizador mostró un mayor volumen de glicerina (184,72 mL). Con lo que se puede decir que en la transesterificación, a más catalizador mayor contenido de glicerina.

Temperaturas de reacción

En el Cuadro 20, se hace el análisis del volumen de glicerina obtenido tomando como referencia temperaturas de: 160°, 180° y 200°C utilizadas en la reacción de transesterificación.

Cuadro 20. Comparación de medias según la prueba de Tukey para la concentración del catalizador

Temperaturas de reacción	Medias
160 °C	156,25 b
180 °C	157,50 b
200 °C	181,25 a

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)

Fuente. Sanaguano (2017)

En la comparación de medias se muestra que existe diferencia estadística significativa y el mayor contenido de glicerina se dio a 200°C con 181,25 mL, esto quiere decir que, a mayor temperatura mayor contenido de glicerina, esto se observó cuando se expuso a la muestra a una temperatura mayor de 180°C, esta tendió a formar mayor cantidad de jabón que se mezcla con la glicerina.

La formación de una excesiva cantidad de jabón, incrementa la solubilidad de esteres metílicos en la glicerina, produciendo una emulsión que dificulta la separación y purificación del biodiesel luego de la reacción (Leoneti, Leoneti, & Oliveira, 2012).

4.2.1.3. **Análisis de medias para las interacciones de variables en la formación de glicerina.**

Según datos del Cuadro 21, se determinó cómo interactúan cada uno de los factores de estudio en el proceso de obtención del biodiesel, se realizó el análisis a las interacciones: A*B (Relación molar * Concentración del catalizador), A*C (Relación molar * Temperaturas de reacción) y B *C (Concentración del catalizador * Temperaturas de reacción)

Cuadro 21. Comparación de medias según la prueba de Tukey para la interacción doble A*B

Relación Molar	Concentración del catalizador	Medias
6:1	0,5%	121,11 d
6:1	1%	149,44 c
9:1	0,5%	169,44 b
9:1	1%	220,00 a

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)

Fuente. Sanaguano (2017)

En la comparación de medias de la interacción de los factores A y B, se aprecia que existe diferencia estadística significativa. Donde, el volumen de glicerina resultó ser directamente proporcional a la relación molar y concentración del catalizador, es decir, que a mayor relación molar y mayor concentración del catalizador, mayor será el volumen de glicerina. Esto explica, por qué al momento de someter la mezcla en el reactor a temperaturas altas y mayor contenido molar, esta tendió a formar (jabón) que impidió la purificación del biodiesel. Por otra parte, menor contenido de glicerina resultó al someter la muestra a una relación molar 6:1 (6 = Alcohol: 1 = Aceite de cocina usado) y a 0,5 % de concentración de catalizador. De tal modo que, el volumen de glicerina aumentó hasta un 55,05 % (de 121,11 mL a 220 mL). En estos ensayos se determinó que las condiciones de experimentos dan resultados favorables en relaciones molares de alcohol sobre el aceite de fritura en las proporciones de 6:1 a 9:1.

En la comparación de medias de la interacción de los factores A y C, se aprecia que existe diferencia estadística significativa. Donde, a más temperatura de reacción y a mayor relación molar, el volumen de glicerina aumenta en hasta un 60 % (de 127,50 mL a 211,67 mL), como se observa en el Cuadro 22.

Cuadro 22. Comparación de medias según la prueba de Tukey para la interacción doble A*C

Relación Molar	Temperaturas de reacción	Medias
6:1	160°C	127,50 d
6:1	180°C	127,50 d
6:1	200°C	150,83 c
9:1	160°C	185,00 b
9:1	180°C	187,50 b
9:1	200°C	211,67 a

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)

Fuente . Sanaguano (2017)

En la comparación de medias de la interacción de los factores B y C del (Cuadro 23), se aprecia que existe diferencia estadística significativa. Donde, al 1% de concentración del catalizador y a 200°C el volumen de glicerina aumente hasta 215 mL, cabe indicar que a 0,5% de concentración del catalizador y 160°C el volumen es de 140 mL, del tal modo que, el volumen de glicerina aumenta en hasta un 65,15 %.

Cuadro 23. Comparación de medias según la prueba de Tukey para la interacción doble B*C

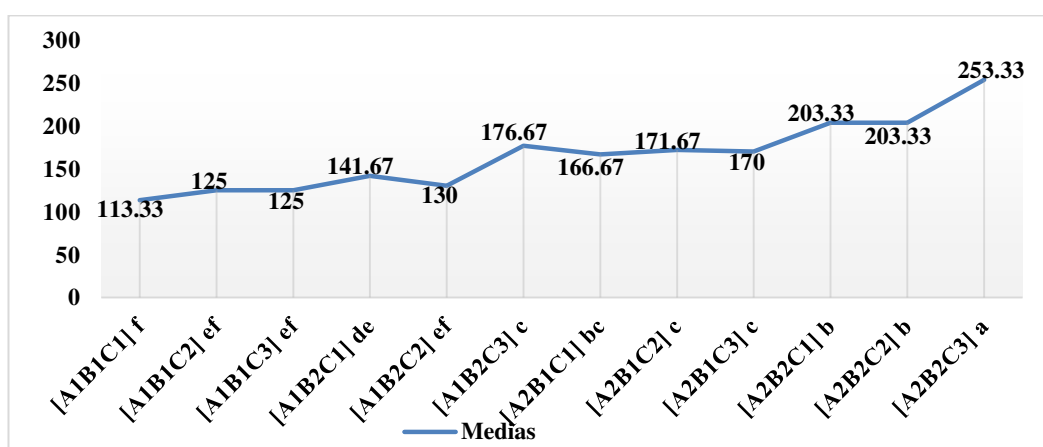
Concentración del catalizador	Temperaturas reacción	Medias
0,5%	160°C	140,00 c
0,5%	180°C	148,33 c
0,5%	200°C	147,50 c
1%	160°C	172,50 b
1%	180°C	166,67 b
1%	200°C	215,00 a

Medias con una letra común no son significativamente diferente.

Fuente . Sanaguano (2017)

4.2.1.4. Comparación de medias para los tratamientos en el volumen de glicerina.

Mediante la comparación de medias de la combinación de factores A*B*C, se puede determinar cuál es el tratamiento de reacción que mayor volumen de glicerina genera en el proceso de obtención del biodiesel, como se observa en la figura 14.



Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)

Figura 14. Efecto y comparación de medias de los 12 procesos de reacción, sobre el volumen de glicerina. Fuente. Sanaguano (2017)

En el análisis de comparación de medias de los tratamientos de la figura 14, se muestra que, existe diferencia estadística significativa entre las combinaciones triples, siendo el tratamiento: A2B2C3 (Relación molar, 1:9; Concentración del catalizador, 1% y Temperatura de reacción, 200°C) el que presenta mayor volumen de glicerina.

4.2.2. Análisis, Interpretación y discusión sobre densidad del biodiesel

La densidad de biodiesel varían según las fuentes o composiciones de ácidos grasos (Nogueira et al., 2015). La densidad del biodiesel es una propiedad que se puede correlacionar con otras propiedades claves de los combustibles diésel de cara a su desempeño en un motor, como el poder calorífico y el número de cetano. La determinación de la densidad es fundamental para determinar la calidad del

combustible, dado que dichas sustancias generalmente presentan variaciones considerables en su volumen debido a cambios en la temperatura a presión constante (Phankosol, Sadaprasert, Lilitchan, Aryasuk, & Krisnangkura, 2014)

4.2.2.1. *Análisis de Varianza con respecto a la densidad del biodiesel.*

En el análisis de varianza (ADEVA) de la densidad del biodiesel, en el factor B (Concentración del catalizador); factor C (Temperaturas de reacción) e interacción triple A*B*C (Relación Molar * Concentración del catalizador * Temperaturas de reacción) presenta diferencia estadística significativa ($P \geq 0,01$). Mientras que, en la relación molar, replicas e interacciones dobles: A*B (Relación molar * Concentración del catalizador), A*C (Relación molar * Temperaturas de reacción) y B*C Concentración del catalizador * Temperaturas de reacción, no existe diferencia estadística significativa, como se observa según datos del Cuadro 24.

Cuadro 24. Análisis de la varianza (SC tipo III) para la densidad del biodiesel obtenido

Fuente de variación	SC	gl	CM	F	p-valor
Replicas	3,6E-05	2	1,8E-05	3,10	0,0650 <i>ns</i>
Relación molar	1,6E-05	1	1,6E-05	2,74	0,1120 <i>ns</i>
Catalizador	8,1E-05	1	8,1E-05	13,87	0,0012 **
Temperatura	2,4E-04	2	1,2E-04	20,42	<0,0001 **
Interacciones					
Relación molar*Catalizador (A*B)	2,2E-05	1	2,2E-05	3,73	0,0664 <i>ns</i>
Relación molar*Temperatura (A*C)	6,2E-06	2	3,1E-06	0,53	0,5970 <i>ns</i>
Catalizador*Temperatura (B*C)	5,0E-07	2	2,5E-07	0,04	0,9582 <i>ns</i>
Molar*Catalizador*Temperatura (A*B*C)	1,0E-04	2	5,1E-05	8,80	0,0016 **
Error experimental	1,3E-04	22	5,8E-06		
Total	6,8E-04	35			
Coeficiente de determinación r^2	0,80				
CV	4,39				

Valores de P: *, $P \leq 0,05$ (Diferencia estadística significativa); *ns*, diferencia estadística no significativa. Fuente . Sanaguano (2017)

El coeficiente de determinación, r , ha resultado ser igual a 0,80. En consecuencia se puede concluir que el 80 % de la variabilidad en la densidad del biodiesel depende de la concentración del catalizador y de la temperatura de reacción. Para este tipo de muestras analizadas, se considera que una estimación con un coeficiente de variación de hasta el 7%, es precisa (DANE, 2008), de tal modo que el valor obtenido en esta investigación CV de 4,39 está dentro de lo preciso.

4.2.2.2. Comparación de medias con respecto a los factores de estudio en la densidad del biodiesel.

Relación Molar.

En el Cuadro 25, se analiza la densidad del biodiesel obtenido tomando como referencia de análisis las relaciones molares 9:1 y 6:1

Cuadro 25. Comparación de medias según la prueba de Tukey para la relación molar

Relación Molar	Medias
6:1	0,88 a
9:1	0,88 a

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$).

Fuente. Sanaguano (2017)

Según el análisis de comparación de medias, no existe diferencia estadística significativa para la relación molar, esto nos da a entender que las relaciones molares utilizadas en este estudio no influyen en la densidad del biodiesel.

Concentración del Catalizador

Del Cuadro 26, se hace el análisis de la densidad del biodiesel obtenido tomando como referencia de la concentración del catalizador 0,5 y 1% (NaOH).

Cuadro 26. Comparación de medias según la prueba de Tukey para la concentración del catalizador

Concentración del catalizador	Medias
0,5%	0,88 b
1%	0,89 a

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$).

Fuente. Sanaguano (2017)

En la comparación de medias, existe diferencia estadística significativa y la concentración del catalizador al 1% permite una densidad de 0,89 g/mL, mientras que a una concentración de 0,5%, la densidad es de 0,88 g/mL. Ambas densidades están dentro de los parámetros permitidos según las normas: ISO 3675 e ISO 12185, mismas que permiten un mínimo de 0,86 g/mL y un máximo de 0,90 g/mL (ISO, 1998).

Temperaturas de reacción

En el Cuadro 27, se presenta el análisis de la densidad del biodiesel obtenido tomando como referencia temperaturas de: 160°C, 180°C y 200°C utilizadas en este estudio para la transesterificación.

Cuadro 27. Comparación de medias según la prueba de Tukey para la densidad

Temperaturas de reacción	Medias
160 °C	0,88 b
180 °C	0,88 b
200 °C	0,89 a

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$).

Fuente. Sanaguano (2017)

En la comparación de medias se muestra que existe diferencia estadística significativa y la mayor densidad se dio a 200°C (0,89 g/mL), mientras que a 160°C y 180°C, la densidad fue de 0,88 g/mL. Mediante el proceso de reacción, se observó que a mayor temperatura tiende a formarse más jabón lo que incrementó la densidad del biodiesel. Sin embargo estos valores relacionados a la densidad del biodiesel obtenido en condiciones subcríticas están dentro de la Norma Europea que establece un rango mínimo de 0,86 g/ mL y máximo de 0,90 g/mL.

4.2.2.3. Análisis de medias para las interacciones en la densidad del biodiesel obtenido.

Con el objeto de determinar cómo interactúan cada uno de los factores de estudio en el proceso de transesterificación, se realizó el análisis a las interacciones: A*B (Relación molar * Concentración del catalizador), A*C (Relación molar *

Temperaturas de reacción) y B*C (Concentración del catalizador * Temperaturas de reacción), ver Cuadro 28.

Cuadro 28. Comparación de medias según la prueba de Tukey para la interacción doble A*B

Relación Molar	Concentración del catalizador	Medias
6:1	0,5%	0,88 b
6:1	1%	0,88 b
9:1	0,5%	0,88 b
9:1	1%	0,89 a

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$).

Fuente. Sanaguano, (2017)

En la comparación de medias de la interacción de los factores A y B, se aprecia que existe diferencia estadística significativa entre las interacciones A2B2 (Relación molar 9:1 * Concentración del catalizador al 1%) y demás interacciones dobles A*B. A mayor relación molar y mayor concentración del catalizador, mayor fue la densidad del biodiesel.

En el Cuadro 29, la comparación de medias de la interacción A y C, se aprecia que no existe diferencia estadística significativa. Respecto a la molar y las temperaturas de reacción no incluyen en algún cambio en la densidad del biodiesel obtenido.

Cuadro 29. Comparación de medias según la prueba de Tukey para la interacción doble A*C

Relación Molar	Temperaturas de reacción	Medias
6:1	160°C	0,88 a
6:1	180°C	0,88 a
6:1	200°C	0,88 a
9:1	160°C	0,88 a
9:1	180°C	0,88 a
9:1	200°C	0,88 a

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$).

Fuente . Sanaguano (2017)

En la comparación de medias de la interacción de los factores B y C, se aprecia que existe diferencia estadística significativa entre la interacción B2C3 (Concentración del catalizador * Temperaturas de reacción) y las demás interacciones B*C, de tal modo que, al 1% de concentración del catalizador y a 200 °C la densidad es mayor (0,89 g/mL), por ende, la temperatura y concentración del catalizador elevadas influyen en la densidad del producto final. Ver Cuadro 30.

Cuadro 30. Comparación de medias según la prueba de Tukey para la interacción doble B*C

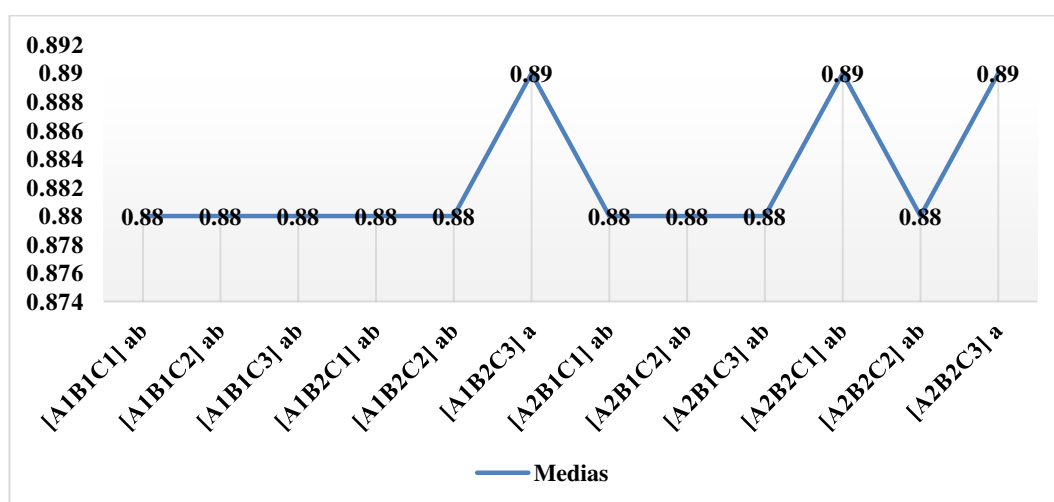
Concentración del catalizador	Temperaturas de reacción	Medias
0,5%	160°C	0,88 b
0,5%	180°C	0,88 b
0,5%	200°C	0,88 b
1%	160°C	0,88 b
1%	180°C	0,88 b
1%	200°C	0,89 a

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)

Fuente. Sanaguano (2017)

4.2.2.4. Comparación de medias para los tratamientos en la densidad del biodiesel.

Mediante la comparación de medias de la combinación de factores A*B*C, se puede determinar cuál es el tratamiento de reacción que brinda un valor de densidad mayor en el proceso de obtención del biodiesel, como se observa en la figura 15.



Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$).

Figura 15. Efecto y comparación de medias de los 12 procesos de reacción, sobre la densidad del biodiesel obtenido. *Fuente. Sanaguano (2017)*

En el análisis de comparación de medias de los tratamientos de la figura 15, se determina que no existe diferencia estadística entre los tratamientos A1B2C3 (Relación molar, 6:1 + Concentración del catalizador, 1% + Temperatura de reacción, 200°C), A2B2C1 (Relación molar, 9:1 + Concentración del catalizador, 1% + Temperatura de reacción, 180°C) y A2B2C3 (Relación molar, 9:1 + Concentración del catalizador, 1% + Temperatura de reacción, 200°C); pero estos tratamientos si muestran diferencia estadística para con los demás tratamientos.

Por otra parte, al comparar los resultados de densidad obtenidos en este estudio, estos son similares a los obtenidos por (Silveira et al., 2016), (Phankosol et al., 2014) y (Phan & Phan, 2008) quienes obtuvieron un valor de densidad 0,877 g/mL, 0,899 g/mL y 0,92 g/mL respectivamente, de acuerdo al **ASTM - D1298** el valor de densidad permitido es de entre 0,85-0,90 g/cm³, de igual manera los valores de densidad permitidos por las normas: **ISO 3675** e **ISO 12185** son: mínimo 0,86 y máximo 0,90 g/mL.

4.2.3. Análisis, Interpretación y discusión sobre el rendimiento del biodiesel

Las magnitudes matemáticas para la caracterización de una reacción química son, entre otras, la conversión, la selectividad, el rendimiento y el rendimiento volumen tiempo. Conversión, selectividad y rendimiento se indican generalmente en moles; volúmenes y pesos, en porcentaje (Weissermel, Jurgen, & Jürgen, 1981).

Las principales variables que afectan el rendimiento y pureza en términos de producción de biodiesel son: pureza de los reactivos empleados, tiempo de mezclado, temperatura de reacción, concentración, tipo de catalizador empleado y relación en masa de la cantidad de metanol y aceite empleados (Abreu et al., 2017).

4.2.3.1. Análisis de Varianza con respecto al rendimiento del biodiesel obtenido

En el análisis de varianza (ADEVA) del rendimiento del biodiesel, la concentración

del catalizador, las temperaturas de reacción y la interacción doble B*C (Concentración del catalizador * Temperaturas de reacción) presentan diferencia estadística significativa ($P \leq 0,05$); mientras que la interacción tripe A*B*C (Relación molar * Concentración del catalizador * Temperaturas de reacción) presentan una diferencia estadística altamente significativa ($P \leq 0,01$). Ver Cuadro 31. Por otra parte, no existe diferencia estadística significativa en la relación molar, replicas e interacciones dobles A*B (relación molar * concentración del catalizador) y A*C (Relación molar * Temperaturas de reacción). En conclusión, esto nos demuestra una gran diferencia entre los tratamientos y que la concentración del catalizador y las temperaturas de reacción influyen en el rendimiento del biodiesel obtenido.

Cuadro 31. Análisis de la Varianza (SC tipo III) para el rendimiento del biodiesel obtenido

Fuente de variación	SC	Gl	CM	F	p-valor
Replicas	67,50	2	33,75	2,42	0,1125 <i>ns</i>
Relación molar	9,87	1	9,87	0,71	0,4095 <i>ns</i>
Catalizador	98,37	1	98,37	7,05	0,0145 *
Temperatura	139,85	2	69,93	5,01	0,0161 *
Interacciones					
Relación molar*Catalizador (A*B)	23,12	1	23,12	1,66	0,2116 <i>ns</i>
Relación molar*Temperatura (A*C)	81,20	2	40,60	2,91	0,0758 <i>ns</i>
Catalizador*Temperatura (B*C)	133,74	2	66,87	4,79	0,0188 *
Molar*Catalizador*Temperatura (A*B*C)	164,48	2	82,24	5,89	0,0089 **
Error experimental	307,20	22	13,96		
Total	1025,34	35			
Coefficiente de determinación r^2	0,70				
CV	4,39				

Valores de P: * $\leq 0,05$ (Diferencia estadística significativa); P**, $P \leq 0,01$ (Diferencia estadística altamente significativa); ns, diferencia estadística no significativa. Fuente. Sanaguano (2017)

El coeficiente de determinación, r, ha resultado ser igual a 0,70. En consecuencia se puede concluir que el 70 % de la variabilidad del rendimiento del biodiesel depende de la concentración del catalizador y de las temperaturas de reacción. El coeficiente de variación, mismo que evalúa la calidad estadística de estimación del análisis, se puede decir que el resultado obtenido en este trabajo es preciso, dado que de acuerdo al Departamento Administrativo Nacional de Colombia (DANE) determina que el análisis es preciso si el coeficiente de variación es de hasta un 7%; que un análisis

tiene una precisión aceptable si el CV es de hasta el 14%; que un análisis posee una precisión regular si el CV es de hasta el 20% y si en un análisis es mayor al 20% indica que la estimación es poco precisa y por tanto sólo se recomienda utilizarla con fines descriptivos. (DANE, 2008)

4.2.3.2. Comparación de medias con respecto a los factores de estudio en el rendimiento del biodiesel

Relación Molar

En el Cuadro 32 se realiza el análisis del rendimiento del biodiesel obtenido tomando como referencia de análisis las relaciones molares 9:1 (9 de alcohol: 1 de aceite de cocina usado) utilizadas en el proceso de transesterificación.

Cuadro 32. Comparación de medias según la prueba de Tukey para la relación molar

Relación Molar	Medias
6:1	84,68 a
9:1	85,72 a

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$).

Fuente. Sanaguano (2017)

Según el análisis de comparación de medias, no existe diferencia estadística significativa para la relación molar ($p \leq 0,05$), aunque numéricamente la relación molar 9:1 presenta un mayor rendimiento en el biodiesel (85,72%), esto quiere decir que, a mayor relación molar, mayor volumen de biodiesel. Los resultados obtenidos en esta investigación son similares a los obtenidos por (Silveira, y otros, 2016) quienes trabajaron con la misma relación molar.

Phan y Phan (2008) exponen que la relación metanol/aceite es uno de los factores más importantes afectando el rendimiento del biodiesel. Aunque la relación estequiométrica requiere **3:1**, la transesterificación se lleva a cabo comúnmente con una cantidad extra de alcohol para desplazar el equilibrio al producto propuesto, éster metílico. Además, el metanol/aceite está (Significados, s.f.) asociada a parámetros de funcionamiento tales como el tipo de catalizador utilizado y la calidad de los aceites

4.2.4. Análisis e interpretación de la variable Concentración del Catalizador

En el Cuadro 33, se muestra el análisis del rendimiento del biodiesel obtenido, tomando como referencia de la concentración del catalizador 0,5 y 1% (NaOH).

Cuadro 33. Comparación de medias según la prueba de Tukey para la concentración del catalizador

Concentración del catalizador	Medias
0,5%	86,85 a
1%	83,55 b

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$).

Fuente . Sanaguano (2017)

En la comparación de medias existe diferencia estadística significativa y el 0,5% de concentración del catalizador presenta un mayor rendimiento en la obtención del biodiesel. Mientras que, el rendimiento disminuye cuando la concentración del catalizador aumenta. Esto se debe a que al agregar más NaOH, se favorece la reacción de saponificación en lugar de la transesterificación, crea pérdidas en las etapas de separación y lavado del biodiesel (Dorado, Ballesteros, López, & Mittelbach, 2004).

4.2.5. Temperaturas de reacción

En el Cuadro 34, se hace el análisis del rendimiento biodiesel obtenido tomando como referencia temperaturas de: 160, 180 y 200 °C utilizada en la reacción de transesterificación.

Cuadro 34. Comparación de medias según la prueba de Tukey para la concentración del catalizador

Temperaturas de reacción	Medias
160 °C	83,86 b
180 °C	87,99 a
200 °C	83,75 b

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$.)

Fuente. Sanaguano (2017)

En la comparación de medias se muestra que existe diferencia estadística significativa y el mayor rendimiento del biodiesel se dio a 180°C con 87,99%, esto quiere decir que, 180°C es la temperatura ideal para obtener biodiesel, es así que, cuando la temperatura superó los 180°C en la mezcla se forma más (jabón).

4.2.6. Análisis de medias para las interacciones en el rendimiento del biodiesel obtenido.

Con el objeto de determinar cómo interactúan cada uno de los factores de estudio en el proceso de obtención del biodiesel, se realizó el análisis a las interacciones: A*B (Relación molar * Concentración del catalizador), A*C (Relación molar * Temperaturas de reacción) y B *C (Concentración del catalizador * Temperaturas de reacción) para el rendimiento. Ver Cuadro 35.

Cuadro 35. Comparación de medias según la prueba de Tukey para la interacción doble A*B

Relación Molar	Concentración del catalizador	Medias
6:1	0,5%	87,13 a
6:1	1%	82,22 b
9:1	0,5%	86,57 ab
9:1	1%	84,87ab

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$).

Fuente . Sanaguano (2017)

En la comparación de medias de la interacción de los factores A y B, se aprecia que existe diferencia estadística significativa. Donde, el rendimiento del biodiesel fue mayor, a menor concentración del catalizador y a menor relación molar, aunque la relación molar no influye de manera altamente significativa.

Al aumentar la concentración del catalizador de 0,5% a 1%, el volumen del biodiesel disminuye en un 5,64% en la relación molar 6:1, y en 1,96% en la relación molar 9:1.

En el Cuadro 36, se determina la comparación de medias de la interacción de los factores A y C, se aprecia que existe diferencia estadística significativa. Donde, en la interacción A2C2 (relación molar 9:1 a 180°C) es la que muestra mayor rendimiento con 88,20%, seguido esta la interacción A1B2 (relación molar 6:1 a 180°C) con 87,78%. Se puede decir que, las dos relaciones molares estudiadas no influyen en el volumen del biodiesel.

Cuadro 36. Comparación de medias según la prueba de Tukey para la interacción doble A*C

Relación Molar	Temperaturas de reacción	Medias
6:1	160°C	85,00 b
6:1	180°C	87,78 ab
6:1	200°C	81,25 b
9:1	160°C	82,72 ab
9:1	180°C	88,20 a
9:1	200°C	86,25 ab

Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$).

Fuente. Sanaguano (2017)

Los resultados de esta investigación son similares a los obtenidos por (Silveira Junior, y otros, 2016), quienes trabajaron con la misma relación molar, por otra parte Farobie & Matsumura (2015), con una relación molar 1:40 obtuvieron un rendimiento de hasta el 100% pero con una temperatura de reacción de 400°C, además los autores encontraron un rendimiento de 90% a 270°C, todos estos estudios fueron llevados a cabo a partir de aceite no reciclado. En otro estudio conducido por (Shakinaz, Refaat, & Shakinaz, 2010) obtuvieron un rendimiento del 98% pero con una relación molar 7,5:1 con 1,5% de concentración del catalizador (KOH).

En la comparación de medias de la interacción de los factores B y C, se aprecia que existe diferencia estadística significativa. Donde, la interacción A2B2 (1% de catalizador a 180°C) es la que presenta mayor rendimiento. Ver cuadro 37. De tal modo que, a una concentración del catalizador al 1% y a 180°C de reacción fue adecuada para la obtención del biodiesel. Mediante la experimentación se pudo

comprobar que, a mayor temperatura de reacción, en la mezcla tendía a formarse (jabón).

Cuadro 37. Comparación de medias según la prueba de Tukey para la interacción doble B*C

Concentración del catalizador	Temperaturas de reacción	Medias
0,5%	160°C	87,22 ab
0,5%	180°C	86,95 ab
0,5%	200°C	86,39 ab
1%	160°C	80,50 b
1%	180°C	89,03 a
1%	200°C	81,11 b

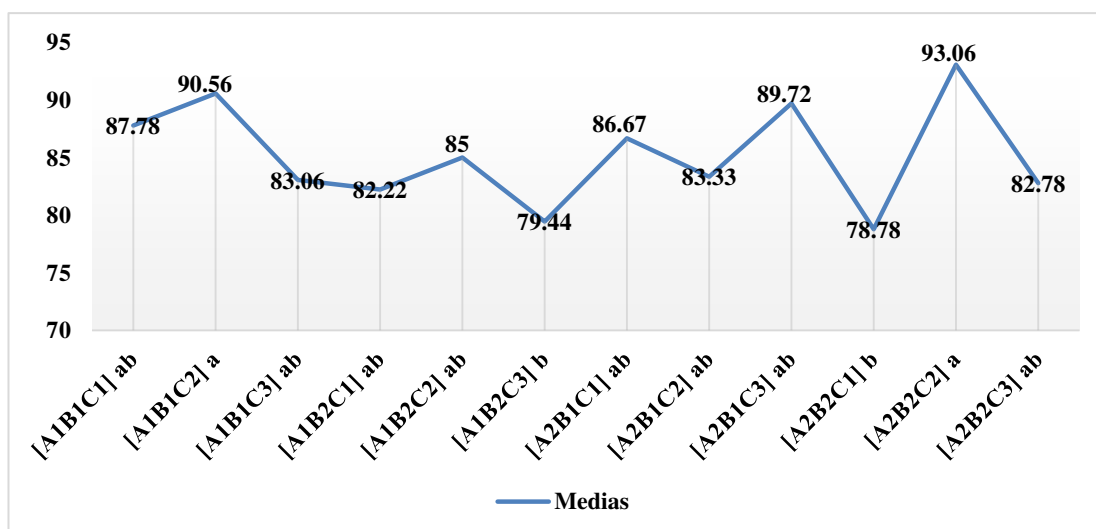
Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$).

Fuente. Sanaguano (2017)

4.2.6.1. Comparación de medias para los tratamientos en el rendimiento del biodiesel obtenido.

Mediante la comparación de medias de la combinación de factores A*B*C, se puede determinar cuál es el tratamiento de reacción que brinda un mayor rendimiento en la obtención del biodiesel.

En la figura 16, se observa que todos los tratamientos superaron el 75% de rendimiento, sin embargo, mediante el análisis de comparación de medias de los tratamientos de la Figura 39, se observa que existe diferencia estadística significativa entre los mismos, siendo el tratamiento: A₂B₂C₂ (relación molar, 9:1; concentración del catalizador, 1% y temperatura de reacción, 180°C) el que presenta mayor rendimiento con 93,06%; seguido por el tratamiento A₁B₁C₂ (relación molar 6:1, concentración del catalizador, 0,5% y temperatura de reacción, 180°C) con 90,56%. Concluyéndose que la temperatura adecuada en el reactor es 180°C.



Medias con una letra minúscula común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$)

Figura 16. Efecto y comparación de medias de los 12 procesos de reacción, sobre el rendimiento del biodiesel. Fuente. Sanaguano (2017)

Se realizaron más pruebas a una temperatura más alta de 200°C de reacción, se pudo determinar que a partir de esta temperatura se forma mayor cantidad de gel (jabón) con características difíciles de separar del biodiesel y por ende el rendimiento fue bajo, que no es ni favorable ni rentable para la producción a nivel industrial tanto a pequeña como a gran escala. También se realizó varias pruebas de transesterificación a una temperatura menor, 160°C, como resultado se obtuvo que cuando se lava el biodiesel se forma mucha emulsión dificultando la separación por tanto disminuye el rendimiento del producto. La formación de emulsión indica que existe presencia de monoglicéridos y diglicéridos especialmente en la relación (9:1-0,5 a 160°C) dando como resultado un rendimiento bajo (Glisic & Orlović, 2014).

Por otra parte, a mayor cantidad de catalizador, 1% de NaOH y a mayor temperatura de reacción de transesterificación se forma mayor cantidad de jabón, comparados en los diversos tratamientos, esto se debe a que la reacción de transesterificación es reversible, por lo que al formarse en la reacción los esteres metílicos en un rango de 180°C a 200°C y si se calienta a temperaturas superiores a 200°C produce la rotura de los enlaces de los esteres metílicos formados (biodiesel), los ácidos grasos liberados reaccionan con el catalizador presente (NaOH) y al enfriarse se gelifica (jabón).

Adicionalmente, se realizaron ensayos de transesterificación sin el catalizador a temperaturas altas (de 180 a 200°C) obteniéndose como resultado tan solo emulsiones, por tanto, es necesario la presencia de un catalizador en pequeñas proporciones para que la reacción de transesterificación sea favorable.

Una de las ventajas de la aplicación del método utilizado en este estudio donde se aplicó temperaturas sub críticas de reacción en comparación con los métodos catálisis homogénea fue, el tiempo de reacción, debido a que en estas experiencias la reacción de transesterificación se llevó a cabo en un tiempo de 8 a 12 minutos como se observa en la figura 17. En una investigación llevada a cabo recientemente por (Abreu et al., 2017), determinaron un tiempo de transesterificación de 4 horas, en dicho trabajo, los autores utilizaron una relación molar 9:1 a una temperatura de reacción de 65°C.

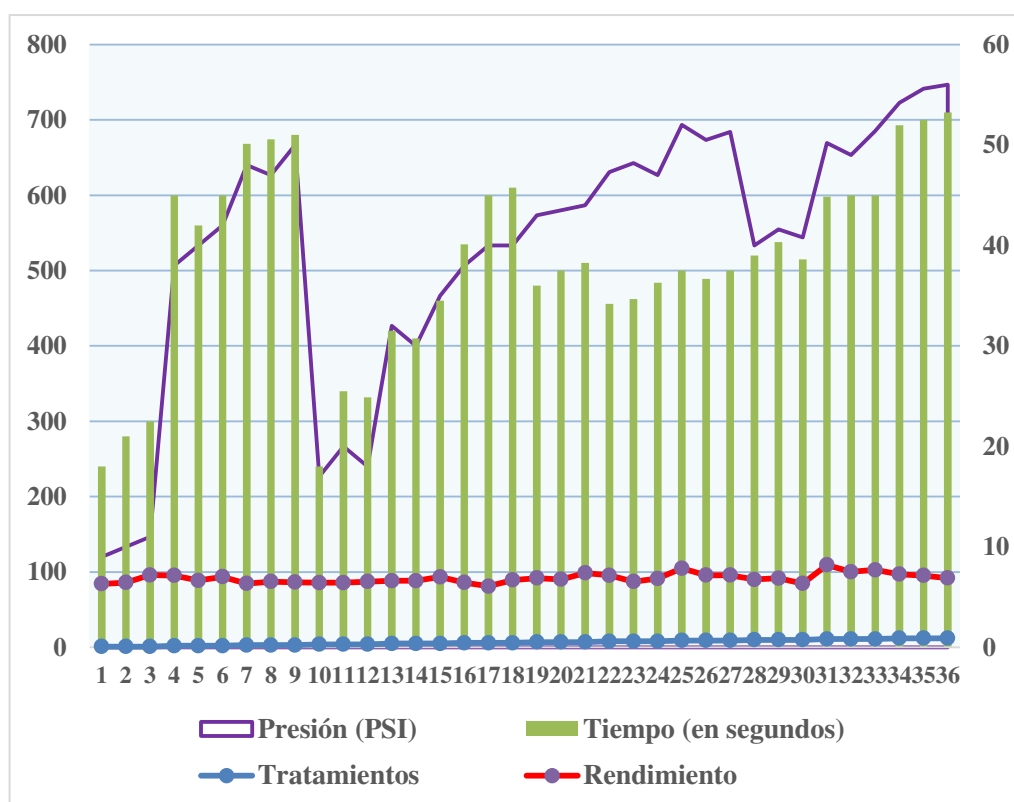


Figura 17. Tiempo en los diferentes tratamientos durante la obtención del biodiesel. Fuente. Sanaguano (2017)

4.3. Análisis, interpretación y discusión de las propiedades fisicoquímicas del biodiesel.

4.3.1. Punto de Inflamación, índice de cetano, densidad y viscosidad

Los análisis físicos químicos del biodiesel se realiza en tres muestras que son las siguientes: A2B2C2 (93,06%), A1B1C2 (90,56%) y A2B1C2 (83,33%), en estas muestras se realizan los análisis de Punto de inflamación, Índice de cetano, Densidad API y Viscosidad Cinemática, estos análisis se realiza en el Laboratorio del Departamento de Petróleos, Energía y Contaminación de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Central del Ecuador (SAE, 2015), los resultados se presentan en el Cuadro 38.

Cuadro 38. Análisis físico químico de biodiesel obtenido a temperatura sub crítica

Análisis	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Rango	Método
Punto de inflamación °C	183,2	181,2	185,1	86,6- 224,1	PNE/DPEC/P/A STM D-92
Índice de cetano calculado	46	45	45	40-60	PNE/DPEC/P/A STM D287
Densidad °API a 60°F	28,5	27,9	28,3	9,3-99,4	PNE/DPEC/P/A STM D287
Viscosidad cinemática a 40°C (cSt)	4,75	5,33	5,09	1,15-4,66	PNE/DPEC/P/A STM D445

*Muestra 1 (9:1-1%) a 180°C; Muestra 2 (9:1-0,5%) a 180°C; Muestra 3 (6:1-0,5%) a 180°C.
Fuente . Sanaguano (2017)*

Una combustión de calidad ocurre cuando se produce una ignición rápida, seguida de un quemado total y uniforme del carburante. Así, cuando más elevado es el número de cetano de un combustible, menor es el retraso de la ignición, mejorando su calidad. Por el contrario, los carburantes con un bajo número de cetano requieren de mayor tiempo para que ocurra la ignición y después se queman rápidamente, produciendo el incremento de la presión. Entre mayor será el contenido de cetano,

mayor será la facilidad de ignición del combustible lo que indica una mejor calidad.

El punto de inflamación del biodiesel obtenido en condiciones subcríticas presenta valores sobre los 180°C en las tres muestras analizadas y comparado con los valores que establece la norma PNE/DPEC/P/ASTM D-92, se determina que se encuentra dentro del parámetro establecido, lo cual facilita la manipulación, el transporte y el almacenamiento de este biocombustible, siendo un indicador de que se ha removido la mayor cantidad de metanol en el producto Glisic y Orlović (2014) determina un valor promedio de 150°C.

El número o índice de cetano guarda relación con el tiempo que transcurre entre la inyección del carburante y el comienzo de su combustión, denominado intervalo de encendido. Una combustión de calidad ocurre cuando se produce una ignición rápida, seguida de un quemado total y uniforme del carburante. Así, cuanto más elevado es el número de cetano de un combustible, menor es el retraso de la ignición, mejorando su calidad. Por el contrario, los carburantes con un bajo número de cetano requieren mayor tiempo para que ocurra la ignición y después se queman rápidamente, produciendo la elevación de presión (Arteaga et al., 2010). En los ensayos realizados por (Camacho Morales, 2017, pág. 41) obtiene valores de número de cetano de 46, similares a los obtenidos en este trabajo de investigación. Los valores obtenidos de índice de cetano de las muestras analizadas están dentro del rango establecido por la norma ASTM D 287 que establece un rango de 40 a 60.

Los datos sobre densidad API, de las tres muestras analizadas se encuentran dentro de la norma ASTM D 287 que establece un rango de 9,3 a 99,4 °API.

Referente a los valores de viscosidad la Norma ASTM D-445 establece un rango para esta propiedad de 1,15-4,66 cSt, comparada con los datos de las muestra analizadas se encuentran con valores ligeramente superiores, lo cual es un indicativo que existe presencia de pequeñas contaminaciones de polímeros producidos durante la fritura que no se separaron correctamente en el procedimiento de limpieza, sin embargo los valores de densidad están dentro del límite permitido por la norma ASTM.

(Kawentar & Budiman, 2013) indican que en el biodiesel de aceite de cocina usado por segunda vez obtuvieron valores de densidad 877 kg/m^3 , viscosidad cinemática $4,971 \text{ mm}^2/\text{S}$, punto de inflamación 180.5°C , valores parecidos a los obtenidos en esta investigación. Los rangos establecidos de viscosidad cinemática por la ASTM es de $(1.9 \text{ a } 6.0 \text{ mm}^2/\text{s})$, comparado con esta norma los valores de las tres muestras analizadas de biodiesel cumple con esta norma, ya están dentro de este rango. La viscosidad del biodiesel viene determinada por el aceite de origen, y por su contenido en mono, di y triglicéridos.

4.3.2. Corrosión a la lámina de cobre

Esta prueba se realiza a los combustibles, se utiliza para determinar la acción corrosiva de los diferentes combustibles sobre algunas de las partes de los sistemas de inyección fabricadas en cobre, el Cuadro 39 presenta los resultados de tres muestras de biodiesel analizadas. El poder corrosivo del biodiesel sobre el metal, es determinado con la ayuda de la escala de láminas patrón para la norma ASTM D130 (Figura 12), para este caso se obtuvo un valor de “1a”, y la norma ASTM permite hasta “3a” como límite máximo; esta propiedad es importante para el almacenamiento del combustible.

Cuadro 39. Corrosión a la lámina de cobre del biodiesel en condiciones sub críticas

Determinación	Resultado Muestra 1	Resultado Muestra 2	Resultado Muestra 3	Método
Corrosión lámina de cobre	1 a	1a	1a	ASTM D130 / EN ISO 2160

Fuente. Sanaguano (2017)

4.3.3. Análisis e interpretación de la Espectroscopia Infrarrojo del biodiesel

La espectroscopia infrarroja es una herramienta analítica cualitativa que ayuda a identificar la presencia de componentes de interés mediante la identificación de los grupos funcionales en las muestras de estudio, por tanto se aplica para determinar en el biodiesel obtenido la presencia de esteres metílicos para posteriormente cuantificarlos, por lo que, se analizaron dos muestras seleccionadas en el

espectrofotómetro infrarrojo marca JASHCO cuyo espectro se representa en las Figuras: 18 y 19.

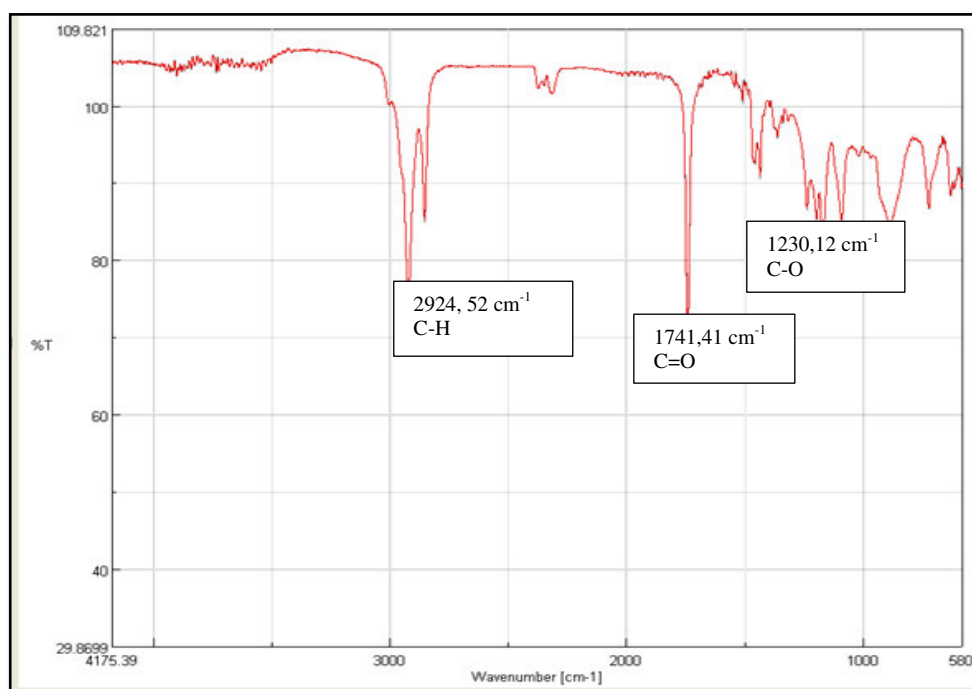


Figura 18. Espectro infrarrojo del biodiesel en condición crítica (9:1-1%-180°C). Fuente. Sanaguano (2017)

De los espectros infrarrojos de las muestras analizadas, se determina la banda de absorción entre $(2950 \text{ y } 3000)\text{cm}^{-1}$ correspondiente al estiramiento de los enlaces C-H de los grupos metilo - CH_3 , $-\text{CH}_2-$ y CH propio de carbonos alifáticos, en la región del grupo funcional entre 1750 cm^{-1} y 1730 cm^{-1} se encuentra el pico intenso correspondiente al grupo carbonilo (C=O) propio de los esterres; que está relacionado con la vibración de estiramiento relativamente constante y libre de interferencia, siendo esta señal la mayor diferencia con el espectro del diésel de petróleo.

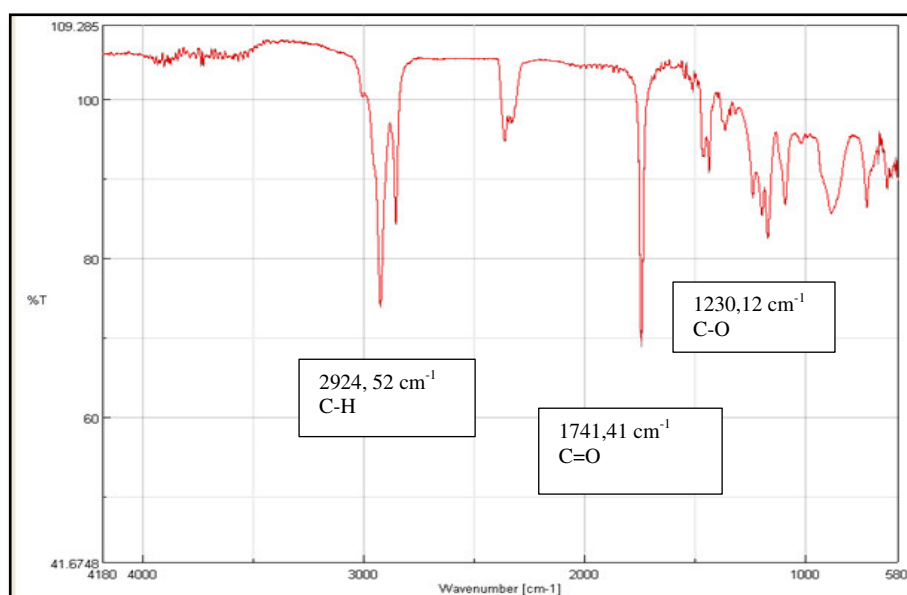


Figura 19. Espectro de biodiesel en condiciones sub crítica (6:1-1%-180°C)
Fuente. Sanaguano (2017)

Se analizó un espectro infrarrojo de una muestra de diésel de petróleo y se ve la diferencia que existe con el biodiesel, llegando a comprobar que este no presente la banda de absorción característica de los esteres del grupo carbonilo como se puede Ver en la Figura 20, las bandas características de este espectro se debe a las vibraciones C-H del CH₃ Y CH₂, de los alcanos alifáticos de cadena lineal debido a que el diésel tiene estructuras carbonadas de C₁₀ a C₂₀ y otra banda que caracteriza es la vibración C-C aproximadamente a 1200 cm⁻¹.

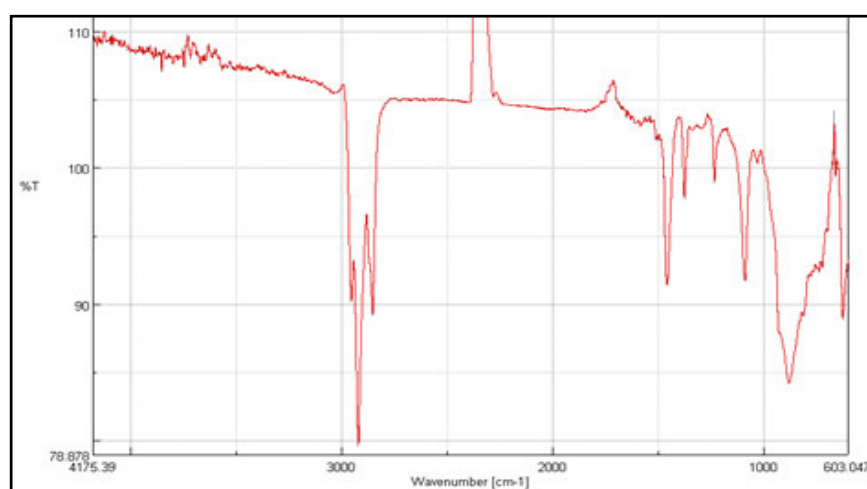


Figura 20. Espectro infrarrojo del diésel. *Fuente. Sanaguano (2017)*

4.3.4. Análisis e Interpretación de la cromatografía del biodiesel

Los ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) en el biodiesel se caracterizaron e identificaron mediante la cromatografía de gases para lo cual se utiliza el equipo Agilent Technologies 7890A GC System, Detector Agilent Technologies 5977 A MSD equipado con Columna Agilent Technologies 19091 F-105 HP-FFAP Inc 50 m x 0,200 mm 0.33 μ (micron). Mediante este análisis se identifica principalmente a los ésteres metílicos presentes en la muestra del de biodiesel. Esta técnica de análisis también proporciona el área de distribución para cada componente de la muestra, como se presente en el Cuadro 40.

Cuadro 40. Datos del cromatograma del biodiesel en metanol sub crítico

Ret Time [min]	Área [pA]	Concentración %	Compuesto Esteres Metílicos
13,381	2,327,202	0,52	C14
18,73	1,02E+04	22,7	C16
19,149	1,162,206	3,5	C16:1
19,368	159,829,211	5,05	C18
24,102	226,213,574	41,1	C18:1
25,043	56,283,362	22,5	C18:2
26,434	1,01E+04	0,25	C20
26,962	11,156,789	1,42	C20:1
28,475	63,648,755	0,39	C22
30,721	17,356,792	0,47	C22:1
Total	443,629,256	99,16	

Fuente . Sanaguano (2017)

El biodiesel fue analizado mediante la técnica de GC cuyos esteres metílicos fueron identificados mediante la guía de la biblioteca que cuenta el equipo en el software Agilent Technologies 7890A GC System, mediante el cual proporciona datos de los siguientes compuestos: Laureato de metilo (C12:0), Miristato de metilo (C14:0), Palmitato de metilo (C16:0), Palmitoleato de Metilo (C16:1), Estearato de metilo (C18), Oleato de metilo (C18:1), Linoleato de metilo (C18:2), Linolenato de metilo (C18:3) y Araquidato de metilo (C20:0). Ver figura 21.

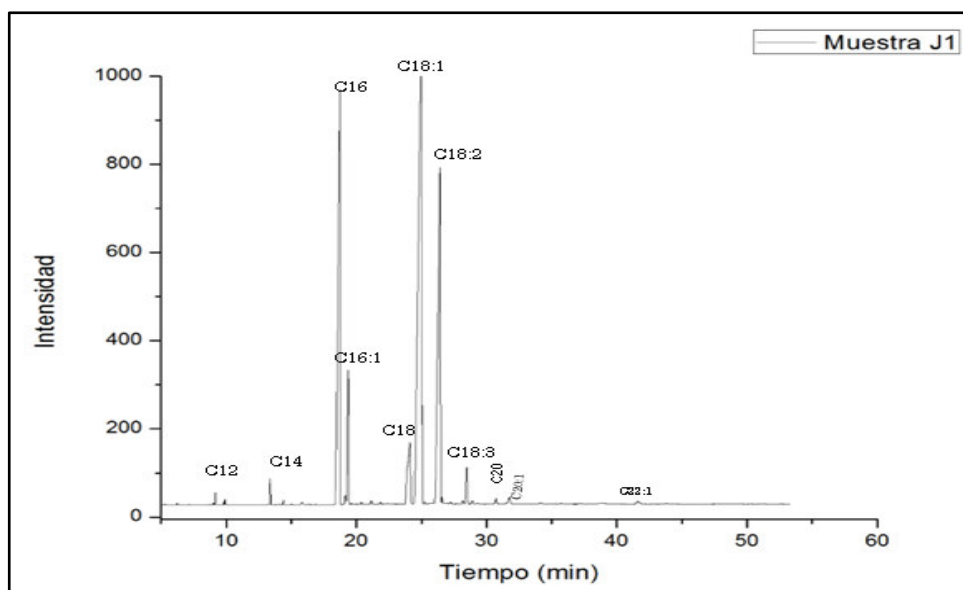


Figura 21. Cromatograma del biodiesel en metanol sub crítico (9:1-1% - 180°C). Fuente: Sanaguano (2017)

El cromatograma de la Figura 21, representa a la muestra de biodiesel, del tratamiento A2B2C2 (relación molar 9:1; concentración del catalizador 1% y temperatura de reacción 180°C), este cromatograma presenta picos de absorción que representa la concentración de esteres metílicos presentes en el biodiesel, los picos identificados son: C14 meristeato de metilo, C16 palmitoato de metilo, C16:1 palmitoleato de metilo, C18 esterato de metilo, C18:1 oleato de metilo, C18:2 linoleato de metilo, C18:3 linoleoato de metilo, Araquidato de metilo (C20:0).

4.4. Pruebas de Hipótesis

La conversión de los aceites residuales de la industria alimenticia permite obtener biodiesel

Modelo utilizado

$$H_0: 160^{\circ}\text{C} = 180^{\circ}\text{C} = 200^{\circ}\text{C}$$

$$H_1: 160^{\circ}\text{C} \neq 180^{\circ}\text{C} \neq 200^{\circ}\text{C}$$

La comprobación de la hipótesis se determinó mediante la aplicación del valor de probabilidad. Ver tabla 41.

Cuadro 41. Análisis de la Varianza (SC tipo III) para el valor de probabilidad

Fuente de Variación	SC	Gl	CM	F	p-valor
Tratamientos	650,64	11	59,15	3,79	0,00031
Error	374,70	24	15,61		
Total	1025,34	35			

Fuente. Sanaguano (2017)

Tras analizar los valores del (Cuadro 41), se puede decir que las temperaturas (160°C, 180°C y 200°C) influyen directamente en la obtención y rendimiento del biodiesel y que el método sub crítico es una buena opción para obtener biodiesel. Debido a que el valor-p (0,0031) es mucho menor que $\alpha = 0,01$ se rechaza la hipótesis nula (H_0), y se acepta la hipótesis alterna. Consecuentemente, en este trabajo se concluye que las medias de los tratamientos difieren entre sí, lo cual quiere decir que los rendimientos y el volumen del biodiesel por tratamiento han sido significativamente diferentes.

Como se ha rechazado la hipótesis nula, para seleccionar el mejor tratamiento, es preciso aplicar una prueba de comparaciones múltiples. A continuación, se centra nuestra discusión en la prueba “t”.

$$DMS = t_{\alpha/2; n-1} \sqrt{cme \left(\frac{1}{n_i} + \frac{1}{n_j} \right)}$$

$$DMS = t_{0,025; 24} \sqrt{2(cme)/n}$$

$$DMS = 2,064 \sqrt{2(15,61)/12}$$

$$DMS = 2,064 \sqrt{2,601666667}$$

$$DMS = 3,3292$$

$$|\bar{Y}_i - \bar{Y}_j| > DMS$$

En base a la “t” de student la Diferencia Mínima Significativa, DSM, se deriva de la siguiente ecuación y se acepta la hipótesis alterna (H_1).

Para $\alpha=0,05$, el valor de la diferencia mínima significativa, DSM, es: 3,32.

Al aplicar el criterio de comparación para cada tratamiento, se ha encontrado que el rendimiento del biodiesel es significativamente diferente en 46 de las 66 comparaciones posibles. Como se demuestra en el Cuadro 42.

Cuadro 42. Comparación de medias de los tratamientos para comprobación de hipótesis

Nº	Comparaciones				
1	Y1-Y2	87,78	90,56	-2,78	
2	Y1-Y3	87,78	83,06	4,72	*
3	Y1-Y4	87,78	82,22	5,56	*
4	Y1-Y5	87,78	85	2,78	
5	Y1-Y6	87,78	79,44	8,34	*
6	Y1-Y7	87,78	86,67	1,11	
7	Y1-Y8	87,78	83,33	4,45	*
8	Y1-Y9	87,78	89,72	-1,94	
9	Y1-Y10	87,78	78,78	9	*
10	Y1-Y11	87,78	93,06	-5,28	*
11	Y1-Y12	87,78	82,78	5	*
12	Y2-Y3	90,56	83,06	7,5	*
13	Y2-Y4	90,56	82,22	8,34	*
14	Y2-Y5	90,56	85	5,56	*
15	Y2-Y6	90,56	79,44	11,12	*
16	Y2-Y7	90,56	86,67	3,89	*
17	Y2-Y8	90,56	83,33	7,23	*
18	Y2-Y9	90,56	89,72	0,84	
19	Y2-Y10	90,56	78,78	11,78	*
20	Y2-Y11	90,56	93,06	-2,5	
21	Y2-Y12	90,56	82,78	7,78	*
22	Y3-Y4	83,06	82,22	0,84	
23	Y3-Y5	83,06	85	-1,94	
24	Y3-Y6	83,06	79,44	3,62	*
25	Y3-Y7	83,06	86,67	-3,61	*
26	Y3-Y8	83,06	83,33	-0,27	
27	Y3-Y9	83,06	89,72	-6,66	*
28	Y3-Y10	83,06	78,78	4,28	*
29	Y3-Y11	83,06	93,06	-10	*
30	Y3-Y12	83,06	82,78	0,28	
31	Y4-Y5	82,22	85	-2,78	
32	Y4-Y6	82,22	79,44	2,78	
33	Y4-Y7	82,22	86,67	-4,45	*
34	Y4-Y8	82,22	83,33	-1,11	
35	Y4-Y9	82,22	89,72	-7,5	*
36	Y4-Y10	82,22	78,78	3,44	*
37	Y4-Y11	82,22	93,06	-10,84	*
38	Y4-Y12	82,22	82,78	-0,56	

39	Y5-Y6	85	79,44	5,56	*
40	Y5-Y7	85	86,67	-1,67	
41	Y5-Y8	85	83,33	1,67	
42	Y5-Y9	85	89,72	-4,72	*
43	Y5-Y10	85	78,78	6,22	*
44	Y5-Y11	85	93,06	-8,06	*
45	Y5-Y12	85	82,78	2,22	
46	Y6-Y7	79,44	86,67	-7,23	*
47	Y6-Y8	79,44	83,33	-3,89	*
48	Y6-Y9	79,44	89,72	-10,28	*
49	Y6-Y10	79,44	78,78	0,66	
50	Y6-Y11	79,44	93,06	-13,62	*
51	Y6-Y12	79,44	82,78	-3,34	*
52	Y7-Y8	86,67	83,33	3,34	*
53	Y7-Y9	86,67	89,72	-3,05	
54	Y7-Y10	86,67	78,78	7,89	*
55	Y7-Y11	86,67	93,06	-6,39	*
56	Y7-Y12	86,67	82,78	3,89	*
57	Y8-Y9	83,33	89,72	-6,39	*
58	Y8-Y10	83,33	78,78	4,55	*
59	Y8-Y11	83,33	93,06	-9,73	*
60	Y8-Y12	83,33	82,78	0,55	
61	Y9-Y10	89,72	78,78	10,94	*
62	Y9-Y11	89,72	93,06	-3,34	*
63	Y9-Y12	89,72	82,78	6,94	*
64	Y10-Y11	78,78	93,06	-14,28	*
65	Y10-Y12	78,78	82,78	-4	*
66	Y11-Y12	93,06	82,78	10,28	*

* Diferencia estadística significativa

Se concluye que los tratamiento 9, 10, 11 y 12 han contribuido directamente al rechazo de la hipótesis nula porque en las combinaciones posibles estos presentan valores mayores al DMS.

4.5. Determinación de la velocidad de reacción de la obtención de biodiesel en condiciones de metanol sub crítico.

4.5.1. Consideraciones de partida:

Se realizaron experiencias a condiciones de temperaturas constantes (160°, 180° y 200°C) y a presión constantes (P= Presión promedio de los valores de cada temperatura). Este conjunto de datos se analizó a cada condición de temperatura

(160°, 180° y 200°C) y presión para diferentes tiempos de reacción. Se consideró durante la reacción que el volumen de reacción se mantiene constante.

Los datos requeridos para iniciar los cálculos se muestran en el Cuadro 43, donde se observa los nombres de los 5 ácidos grasos presentes en mayor proporción, según cromatograma realizado (ver Anexo 3); los pesos moleculares de estos ácidos grasos se obtienen calculando y consultando bibliografía; lo cual permite determinar el peso molecular promedio del aceite.

Para el desarrollo experimental se trabajó con un volumen constante de aceite de 600 mL y a relaciones molares de 6:1 y 9:1 metanol: aceite, en lo que corresponde al catalizador las concentraciones utilizadas fueron de 0,5% y 1% , también se contó con las datos de densidades que sirvieron para realizar los cálculos correspondientes y que se expone en el Cuadro 43, con estos datos se determinó los valores de las masas y concentraciones de los reactantes al inicio de la reacción con los cuales se trabajó para cada una de las temperaturas de reacción.

Cuadro 43. Datos iniciales para la determinación de la velocidad de reacción de transesterificación en metanol sub crítico

Composición cromatograma del aceite	(% w)	Peso molecular, PM (g/mol)
Palmítico	22,8	256,42
Oleico	38,28	282,47
Linoleico	26,6	280,45
Esteárico	4,99	284,48
Palmitoleico	3,88	254,41
Peso molecular del aceite PM Ac (g/mol)		795,78
Densidad aceite, DA (g/ml)	0,9280	(Prom. Exp.)
Densidad metanol, DM (g/ml)	0,7896	
Densidad biodiesel, DBD (g/ml)	0,8809	(Prom. Exp.)
Densidad glicerina, DGL (g/ml)	1,26	

Fuente. Sanaguano (2017)

Con el valor del peso molecular del aceite, el cual se determinó en 795,78 g/mol y la estequiometria de la reacción se estableció la relación másica de la siguiente reacción química de los compuestos utilizados en esta investigación.



Se contaba con datos que representaron los valores iniciales de los reactantes que para este caso fueron: el aceite de fritura usado que fue de 600ml para cada uno de los tratamientos realizados, el volumen de alcohol varió de acuerdo a la relación molar (6 y 9) que se utilizó en cada tratamiento, es decir, 150ml y 230 ml respectivamente. A partir de estos datos se calculó la masa inicial del metanol, la masa inicial del aceite, la concentración másica inicial del metanol (g/L) y la concentración másica inicial del aceite (g/L) de todos los tratamientos como se expone en el Cuadro 44.

Cuadro 44. Valores iniciales de los reactantes para las temperaturas de reacción, 160, 180 y 200°C

Volumen de aceite VA (ml)	Volumen de metanol VM (ml)	Relación molar (RM)	Masa inicial de metanol MM (g)	Masa inicial de aceite MA (g)	Conc. inicial másica de metanol CMo (g/L)	Conc. inicial de aceite CAo (g/L)
600	150	6;1	118,44	556,80	157,92	742,40
600	150	6;1	118,44	556,80	157,92	742,40
600	150	6;1	118,44	556,80	157,92	742,40
600	150	6;1	118,44	556,80	157,92	742,40
600	150	6;1	118,44	556,80	157,92	742,40
600	150	6;1	118,44	556,80	157,92	742,40
600	230	9;1	181,61	556,80	218,80	670,84
600	230	9;1	181,61	556,80	218,80	670,84
600	230	9;1	181,61	556,80	218,80	670,84
600	230	9;1	181,61	556,80	218,80	670,84
600	230	9;1	181,61	556,80	218,80	670,84
600	230	9;1	181,61	556,80	218,80	670,84

Fuente. Sanaguano (2017)

4.5.2. Determinación de la velocidad de reacción:

Con los datos de tiempos de reacción y concentraciones para cada componente se procedió a determinar el modelo de velocidad para cada condición de temperatura.

De acuerdo a lo planteado en la metodología, para la reacción de transesterificación se propuso la siguiente expresión de velocidad de reacción:

$$-\frac{d[AC]}{dt} = k_1[AC].[MeOH] - k_2[BD].[GL] \quad (1)$$

Donde [AC]: Aceite, [MeOH]: Metanol, [BD]: Biodiesel, [GL]: Glicerina

Si se considera el uso de un exceso del metanol durante la reacción, la velocidad se rescribe como una de pseudo primer orden para la reacción directa, y de primer orden en el biodiesel y glicerina para la reacción inversa, resultando:

$$-\frac{d[AC]}{dt} = k_1[AC] - k_2[BD].[GL] \quad (2)$$

Con los datos disponibles de concentración experimental en función del tiempo y usando el software Table Curve 2D, se obtiene para cada especie involucrada en la reacción, el modelo matemático, seleccionando en cada caso de acuerdo al coeficiente de correlación y tomando en cuenta la simplicidad de la ecuación matemática obtenida. Con la opción EVAL del software Table Curve 2D y cada modelo de correlación, se calculó la concentración en función del tiempo para 50 valores, diferentes a los experimentales. Igualmente se utilizó el modelo de correlación del aceite para calcular la derivada de la concentración del mismo, utilizando esa misma opción EVAL y se generaron 50 valores a lo largo del tiempo, los cuales representan la velocidad de reacción del aceite en función del tiempo.

A partir de los 50 valores disponibles para $-d[AC]/dt$, [AC], [BD] y [GL] se estiman los valores de las constantes cinéticas k_1 y k_2 , mediante la minimización del cuadrado del error, usando SOLVER de EXCEL, (ver Apéndices 1, 2 y 3).

$$(ERROR)^2 = \left[\left(-\frac{d[AC]}{dt} \right) - (k_1 * [AC] - k_2 * [BD] * [GL]) \right]^2$$

Los volúmenes de biodiesel obtenido de los diferentes tratamientos que corresponden a la reacción que se llevó a cabo a la temperatura de 160⁰C se reportan en el Cuadro 45, sirven de base para calcular la masa de biodiesel obtenido (g) y su concentración másica (g/ml). Con esa información y la estequiometría másica de la reacción se determinan para el resto de las especies (aceite, metanol y glicerina) las masas y posteriormente las concentraciones tanto másicas, como molares para cada instante de reacción.

En los Cuadros 46 y 47 se muestran los valores obtenidos para la temperatura de 180°C y 200°C, respectivamente.

Cuadro 45. Masas y concentraciones finales de reactantes y productos a 160° C

Tiempo de Reacción tr (s)	Volumen Biodiesel Refinado VDR (ml)	Masa Biodiesel Refinado MDR (g)	Conc. final Biodiesel Refinado CDR (g/L)	Conc. final Aceite CAF (g/L)	Conc. final Metanol CMf (g/L)	Conc. final Glicerina CGLf (g/L)	Conc. final Biodiesel Refinado CDR (gmol/L)	Conc. final Aceite CAF (gmol/L)	Conc. final Metanol CMf (gmol/L)	Conc. final Glicerina CGLf (gmol/L)
240	500	440,44	587,26	158,09	87,35	67,62	0,7343	0,1987	0,9089	0,7343
280	510	449,25	599,00	146,41	85,94	68,97	0,7489	0,1840	0,8942	0,7489
300	570	502,10	669,47	76,29	77,47	77,08	0,8371	0,0959	0,8061	0,8371
240	490	431,63	575,51	169,78	88,76	66,27	0,7196	0,2134	0,9235	0,7196
340	490	431,63	575,51	169,78	88,76	66,27	0,7196	0,2134	0,9235	0,7196
332	500	440,44	587,26	158,09	87,35	67,62	0,7343	0,1987	0,9089	0,7343
480	510	449,25	541,27	132,30	153,76	62,32	0,6768	0,1662	1,5999	0,6768
500	500	440,44	530,65	142,86	155,04	61,10	0,6635	0,1795	1,6131	0,6635
510	550	484,49	583,72	90,06	148,66	67,21	0,7298	0,1132	1,5468	0,7298
520	480	422,83	509,43	163,98	157,59	58,66	0,6369	0,2061	1,6397	0,6369
538	490	431,63	520,04	153,42	156,31	59,88	0,6502	0,1928	1,6264	0,6502
515	448	394,64	475,47	197,77	161,67	54,75	0,5945	0,2485	1,6821	0,5945

Fuente. Sanaguano (2017).

Cuadro 46. Masas y concentraciones finales de reactantes y productos a 180° C

Tiempo de Reacción tr (s)	Volumen Biodiesel Refinado VDR (ml)	Masa Biodiesel Refinado MDR (g)	Conc. final Biodiesel Refinado CDR (g/L)	Conc. final Aceite CAF (g/L)	Conc. final Metanol CMf (g/L)	Conc. final Glicerina CGLf (g/L)	Conc. final Biodiesel Refinado CDR (gmol/L)	Conc. final Aceite CAF (gmol/L)	Conc. final Metanol CMf (gmol/L)	Conc. final Glicerina CGLf (gmol/L)
600	560	493.30	657.73	87.98	78.88	75.73	0.822	0.11	0.82	0.82
560	520	458.06	610.75	134.72	84.53	70.32	0.764	0.17	0.88	0.76
600	550	484.49	645.98	99.66	80.29	74.38	0.808	0.13	0.84	0.81
420	500	440.44	587.26	158.09	87.35	67.62	0.734	0.20	0.91	0.73
410	500	440.44	587.26	158.09	87.35	67.62	0.734	0.20	0.91	0.73
460	530	466.87	622.49	123.04	83.12	71.67	0.778	0.15	0.86	0.78
456	525	462.47	557.19	116.46	151.85	64.16	0.697	0.15	1.58	0.70
462	475	418.42	504.12	169.26	158.23	58.05	0.630	0.21	1.65	0.63
484	500	440.44	530.65	142.86	155.04	61.10	0.663	0.18	1.61	0.66
598	590	519.72	626.17	47.82	143.56	72.10	0.783	0.06	1.49	0.78
600	535	471.27	567.80	105.90	150.57	65.38	0.710	0.13	1.57	0.71
600	550	484.49	583.72	90.06	148.66	67.21	0.730	0.11	1.55	0.73

Fuente. Sanaguano (2017).

Cuadro 47. Masas y concentraciones finales de reactantes y productos a 200° C

Tiempo de Reacción tr (s)	Volumen Biodiesel Refinado VDR (ml)	Masa Biodiesel Refinado MDR (g)	Conc. final Biodiesel Refinado CDR (g/L)	Conc. final Aceite CAf (g/L)	Conc. final Metanol CMf (g/L)	Conc. final Glicerina CGLf (g/L)	Conc. final Biodiesel Refinado CDR (gmol/L)	Conc. final Aceite CAf (gmol/L)	Conc. final Metanol CMf (gmol/L)	Conc. final Glicerina CGLf (gmol/L)
668	490	431.63	575.51	169.78	88.76	66.27	0.720	0.21	0.92	0.72
674	505	444.85	593.13	152.25	86.64	68.29	0.742	0.19	0.90	0.74
680	500	440.44	587.26	158.09	87.35	67.62	0.734	0.20	0.91	0.73
535	480	422.83	563.77	181.47	90.17	64.91	0.705	0.23	0.94	0.70
600	450	396.40	528.53	216.53	94.41	60.86	0.661	0.27	0.98	0.66
610	500	440.44	587.26	158.09	87.35	67.62	0.734	0.20	0.91	0.73
500	575	506.51	610.25	63.66	145.47	70.27	0.763	0.08	1.51	0.76
489	520	458.06	551.88	121.74	152.49	63.54	0.690	0.15	1.59	0.69
500	520	458.06	551.88	121.74	152.49	63.54	0.690	0.15	1.59	0.69
693	510	449.25	541.27	132.30	153.76	62.32	0.677	0.17	1.60	0.68
700	500	440.44	530.65	142.86	155.04	61.10	0.663	0.18	1.61	0.66
710	480	422.83	509.43	163.98	157.59	58.66	0.637	0.21	1.64	0.64

Fuente. Sanaguano (2017).

Los valores de los parámetros obtenidos de la cinética química, de la reacción de transesterificación del aceite de fritura usado y metanol en condiciones sub críticas a las temperaturas que se experimentaron se presentan en el Cuadro 48.

Cuadro 48. Valores de los parámetros cinéticos obtenidos a 160, 180 y 200 °C para la reacción de transesterificación de aceite en metanol sub crítico

Parámetro cinético	T =160 °C	T =180 °C	T =200 °C
Constante de velocidad directa, k_1 (min^{-1})	2,49E-01	4,12E-01	7,19E-01
Constante de velocidad inversa, k_2 ($\text{L} \cdot \text{gmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	2,09E-02	2,50E-02	2,70E-02
Constante de equilibrio, K_c , ($\text{gmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	11,855	16,486	26,026
Conversión de equilibrio, X_e	0,83	0,85	0,861
Concentración en el equilibrio del aceite, C_{ae} ($\text{gmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,15	0,14	0,12

Fuente. Sanaguano 2017

En la Figura 22 se representa la velocidad de reacción del aceite en función del tiempo para cada una de las temperaturas de trabajo 160, 180 y 200°C. Puede observarse que la velocidad de reacción aumenta a medida que aumenta la temperatura de reacción y la concentración alcanzada en el equilibrio (X_e) para cada temperatura también se favorece, (ver Cuadro 48). Lo anterior también puede corroborarse en función de la constante de equilibrio obtenida (K_c), la cual también aumenta al aumentar la temperatura, además de que su valor mayor a la unidad es indicativo de que la reacción predominante es la directa (Cea Bonilla, 2007), esto es la conversión de aceite en biodiesel.

Debe recordarse que cada conjunto de datos para la determinación de la cinética de la reacción se hizo a tres temperaturas diferentes (160, 180 y 200°C) manteniendo constantes cada una de ellas durante todo el proceso de reacción. Sin embargo de acuerdo a los resultados obtenidos y discutidos previamente se puede decir que si durante el proceso es modificada la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción, esta se desplazará en el sentido que se minimice dicha perturbación, (Principio de Le Chatelier). De acuerdo a los resultados se puede afirmar que una disminución en la temperatura disminuirá la conversión de aceite en biodiesel, favoreciendo la reacción

inversa, mientras que el aumento en la temperatura favorecerá la formación de biodiesel. Esto está de acuerdo con la teoría del equilibrio químico e igualmente con el Principio de Le Chatelier, el cual establece que si un sistema en equilibrio se somete a un cambio de condiciones, éste se desplazará hacia una nueva posición a fin de contrarrestar el efecto que lo perturbó y recuperar el estado de equilibrio. Recordando que el equilibrio químico representa un balance entre las reacciones directa e inversa. Las variaciones en las condiciones experimentales pueden alterar este balance y desplazar la posición de equilibrio, haciendo que se forme mayor o menor cantidad del producto deseado (Química General).

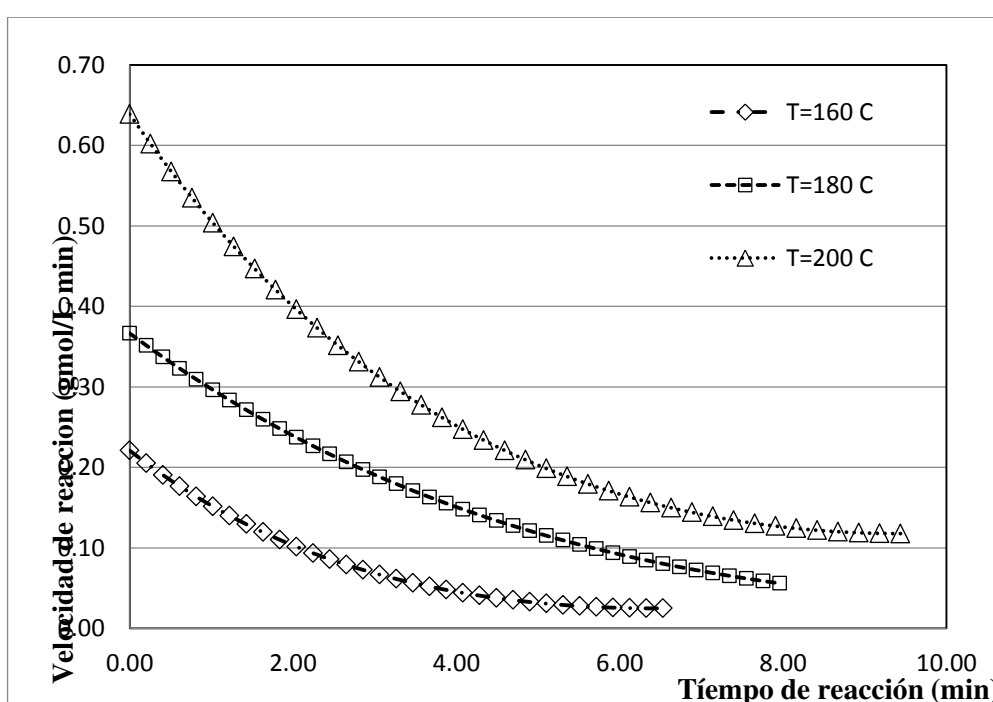


Figura 22. Velocidad de reacción del aceite en función del tiempo a 160, 180 y 200°C. Fuente. Sanaguano (2017).

4.5.3. Validación del modelo cinético:

Para la determinación de la cinética de la reacción se asumió que la velocidad de la reacción está dada por la ecuación

$$-\frac{d[AC]}{dt} = k_1[AC] - k_2[BD] \cdot [GL]$$

Al integrar esta ecuación se obtiene:

$$\ln \left(\frac{C_{Ao}X_E + (C_{Ao} - X_E)X}{X_E - X} \right) = \ln(C_{Ao}) + \frac{k_1(2C_{Ao} - X_E)}{X_E} t$$

Si los datos experimentales obtenidos se ajustan a la ecuación cinética reversible del tipo considerada previamente, $A \rightleftharpoons R + S$,

La representación gráfica del $\ln \left(\frac{C_{Ao}X_E + (C_{Ao} - X_E)X}{X_E - X} \right)$ frente al tiempo debe dar una recta cuya ordenada en el origen coincida con $\ln(C_{Ao})$ y cuya pendiente permita obtener la constante de velocidad k_1 . Conocida k_1 , podemos obtener k_2 a utilizando la condición de equilibrio.

En este estudio, debido a que se cuenta tanto con los valores experimentales de las concentraciones de las especies involucradas en la reacción, así como con los generados por el modelo matemático, además de las constantes de reacción k_1 y k_2 , se introdujeron en el término $\ln \left(\frac{C_{Ao}X_E + (C_{Ao} - X_E)X}{X_E - X} \right)$ de la ecuación integrada, el cual se representó como “Y” y se graficó en función del tiempo “t”, (ver Figuras 23 y 24).

En el caso de los valores obtenidos del modelo matemático en función del tiempo (ver Figura 23) se obtiene como es de esperarse una línea recta con coeficiente de regresión $R^2=1$, y con los valores experimentales se obtiene una muy buena aproximación a una línea recta con un coeficiente de regresión $R^2=0,9138$ (ver Figura 24), lo cual permite afirmar que como se indicó previamente, para la reacción reversible de este estudio, la reacción directa que consume aceite para obtener biodiesel, es de primer orden en el aceite, dado el exceso de metanol utilizado.

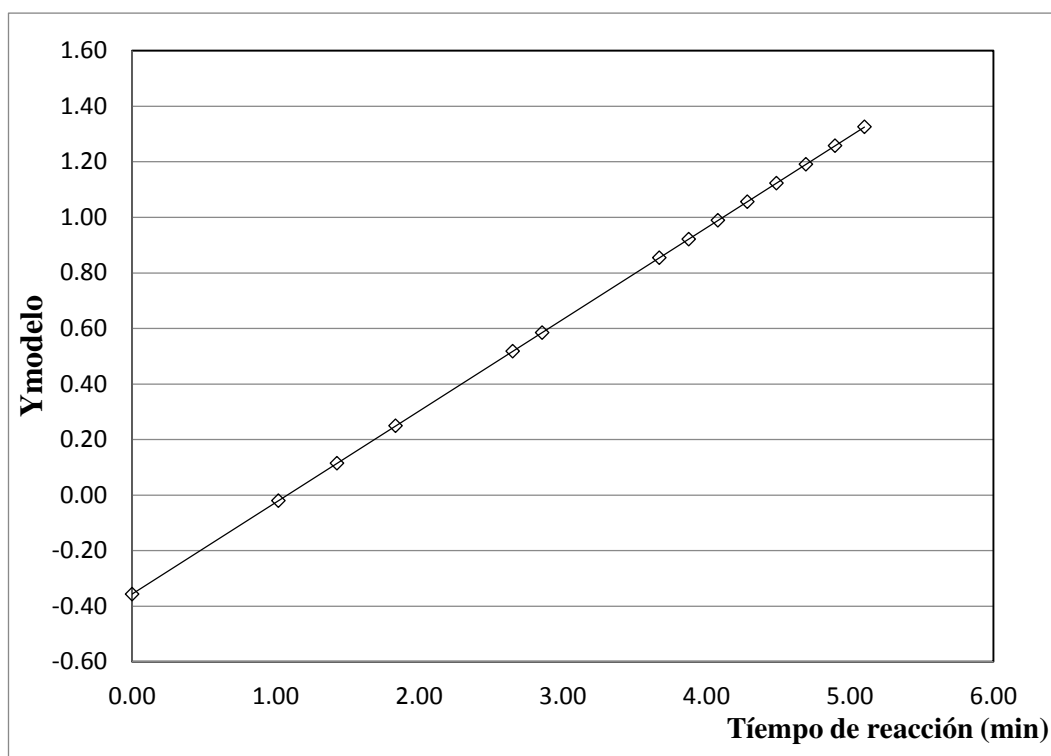


Figura 23. Validación del modelo cinético a 160°C, con valores del modelo matemático. Fuente. Sanaguano (2017).

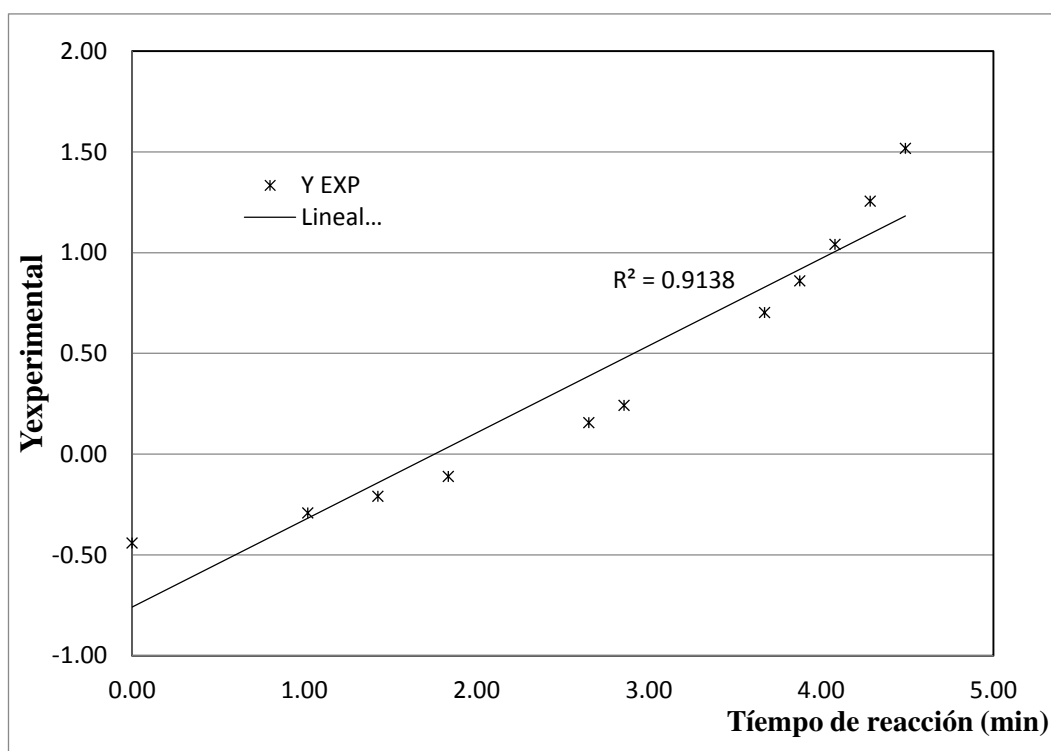


Figura 24. Validación del modelo cinético a 160°C, con datos experimentales. Fuente. Sanaguano (2017)

A la vez se produce la reacción inversa, que implica el consumo de biodiesel y glicerina, para regenerar el aceite. Esta reacción inversa es de primer orden en cada componente, y orden global 2. Es decir, realmente para sistemas reversibles de reacción no es posible categorizarla mediante un orden específico, sino que se debe especificar claramente a cual reacción se refiere (directa o inversa).

Como resultado del análisis anterior se puede establecer que la reacción de transesterificación de aceite usado, en metanol sub crítico llevada a cabo en este estudio a las temperaturas de 160, 180 y 200 °C se comporta como de primer orden con respecto al aceite, con aumento tanto de la velocidad de reacción como de la conversión en el equilibrio al aumentar la temperatura, manteniendo la presión y el volumen de reacción constante. El orden de reacción obtenido coincide con los resultados obtenidos en estudios similares realizados por (Noureddine & Zhu, 1997), (Richard et al., 2013), (Emeji et al., 2015) y (Janajreh et al., 2015).

4.5.4. Importancia del modelo cinético:

Este estudio permite contar con los datos experimentales de la concentración de biodiesel obtenido en función del tiempo de reacción a diferentes temperaturas, en condiciones sub críticas, lo cual de acuerdo a los resultados permite reducir los tiempo de reacción para conversiones importantes a medida que se aumenta la temperatura en una rango de 160 a 200°C.

Se considera de importancia obtener la cinética de la reacción a estas condiciones, puesto que la mayoría de los estudios cinéticos reportados para esta reacción se han realizado a presiones atmosféricas y bajas temperaturas. En tal sentido la determinación de la cinética en las condiciones de éste estudio es un aporte valioso, y a la vez abre opciones de otros trabajos de investigación.

Adicionalmente el uso o aplicación de la cinética obtenida, permitirá entonces poder realizar el diseño del reactor más conveniente, según sea la escala de producción de proceso (por carga o continuo), así como determinar el dispositivo más adecuado (tanques agitados o reactores tubulares de flujo pistón, etc.), al momento de ser necesario un estudio de factibilidad económica del proceso.

4.5.5. Ventajas del método de transesterificación en condiciones de metanol sub crítico.

En base a los ensayos experimentales de este trabajo de investigación se determina algunas ventajas que presenta este método de transesterificación en condiciones de metanol sub crítico con aceite de fritura residual que se resume en el Cuadro 49

Cuadro 49. Ventajas del método de transesterificación en metanol Sub crítico con relación al método de catálisis homogénea

Características	Método de transesterificación tradicional	Método en condiciones de Metanol Sub crítico
Acidez del aceite	Si el aceite tiene una acidez mayor al 3%, requiere de una esterificación antes de la reacción de transesterificación.	Mayor al 3%, no requiere de esterificación antes de la reacción de transesterificación
Tiempo de reacción	Es necesario de dos o más horas para la reacción	Es necesario de minutos para la reacción
Cantidad de metanol	Se utiliza mayor cantidad de alcohol, se utiliza alcohol para la esterificación y para la transesterificación, es decir se duplica el volumen de alcohol para el proceso de obtención.	Se utiliza menor cantidad en relación al método de catálisis ácido-base
Tiempo para la decantación de la Glicerina	El tiempo de decantación es de mínimo 12 horas	El tiempo de decantación es inmediato o de 30 minutos para asegurar el 100% de retiro de la glicerina
El rendimiento de biodiesel	Dependiendo de la acidez del aceite de partida del 43 al 93% (datos del cuadro 2)	De los resultados de esta investigación 80-93%.

Fuente. Sanaguano 2017

4.6 Análisis y discusión de los resultados de los gases obtenidos de la combustión de biodiesel y el diésel comercial.

La combustión de diésel comercial y el biodiesel obtenido a partir del aceite de fritura usado, fue realizada en un generador eléctrico marca Kubota - Diesel ER 1200 NB y la caracterización de los gases de combustión que se muestra en el (Cuadro 49) fueron obtenidos del equipo medidor de gases BACHARACH ECA 450, fijando el porcentaje de oxígeno en 15,4%. Los resultados mostrados corresponden a una velocidad de operación del equipo diésel de 1500 rpm, observándose buen desempeño del mismo con ambos combustibles, obteniéndose mayor eficiencia de combustión del Biodiesel con respecto al diésel en 1,3%. El consumo de combustible para cada prueba dio el mismo resultado para ambos combustibles, obteniéndose un valor de 20mL por minuto de operación.

Cuadro 50. Resultados de la combustión del biodiesel y el diésel

Combustible	BIODIESEL	DIESEL
Fecha	10/26/27	10/26/27
Hora (H,m,s)	07,22,06	08,54,02
Tiempo exposición (s)	60	60
RPM	1500	1500
O ₂ % (fijado)	15,4	15,4
CO mg/m ³	704	899
EFF %	74,7	73,4
CO ₂ %	3,2	4
Temperatura de chimenea °C	181	180
Temperatura ambiente °C	17,8	17,1
EA %	260	283
NO mg/m ³	35	26
NO ₂ mg/m ³	7	13
NO _x mg/m ³	42	39
SO ₂ mg/m ³	12	38

Fuente. Sanaguano (2017)

Al analizar las concentraciones de CO, CO₂, NO_x y SO₂, en los gases de combustión se tiene que para una concentración de oxígeno fijada en 15,4 % las emisiones de CO, CO₂ y SO₂ son menores para el biodiesel que para el diésel, mientras que las emisiones de NO_x son mayores para el Biodiesel. El estudio realizado por (Wu, Lin,

& Chang, 2016) donde muestra los resultados obtenidos al someter a combustión diésel y biocombustible obtenido de aceite de *Jatropha Curcas* (BJC), también da mayores para las emisiones de NO_x y SO₂ de la combustión del BJC, aunque las emisiones de CO₂ fueron menores. Otros estudios como los de Sahoo *et al.* (2009) quienes investigaron sobre el rendimiento en un equipo diésel y las características de las emisiones de biodiesel obtenido de *jatropha*, *karanja*, y *polanga* biodiesels, así como de varias mezclas de esos biodiesel y diésel convencional. Sus resultados muestran que el biodiesel puro de *karanja*. Las mezclas de biodiesel de *karanja* y diesel, y el biodiesel puro de *polanga* todas emiten menos CO que el diesel. Biodiesel puro de *jatropha*, mezclas de *jatropha*/diesel, y mezclas de *polanga*/diésel dan emisiones más altas de CO que el diésel. Este estudio también mostró que el biodiesel y las mezclas de biodiesel/diésel, todas producen mayor nivel de NO_x que el diésel (Wu et al. 2016).

La cantidad de gases producto de la combustión del diésel comparado con el biodiesel que pueden emitir en un hora de funcionamiento del motor del generador marca Kubota, se determinó mediante la siguiente relación: Si en un minuto se consume 20 ml de combustible en una hora se gastará 1200 ml y por ende también habrá mayor emanación de gases al ambiente, cuyos valores se reporta en el Cuadro 51.

Cuadro 51. Cantidad de gases producto de la combustión de diésel y biodiesel en una hora de consumo de combustible

Gases de la combustión	Gases de la combustión del biodiesel en un minuto	Gases de la combustión del diésel en un minuto	Gases de la combustión del diésel en una hora	Gases de la combustión del biodiesel en una hora
CO (mg/m ³)	704	899	53940	42240
CO ₂ (%)	3,2	4	240	192
NO _x (mg/m ³)	42	39	2340	2520
SO ₂ (mg/m ³)	12	38	2280	729

Fuente. Sanaguano 2017

Concluyendo que por cada 1200ml de Biodiesel que se combustione en una hora disminuirá: 11700 (mg/m³) de CO, 48 % CO₂ y 1551 (mg/m³) SO₂, contribuyendo de esta manera al utilizar el biodiesel como combustible habrá una disminución de CO, CO₂ y SO₂ al medio ambiente en comparación con el diésel de petróleo y además, al ser utilizado el aceite de fritura de la industria alimenticia como materia prima para el proceso de obtención del biodiesel tendrá también un beneficio ambiental ya que se evitará que se siga desechando a la alcantarilla o a la basura este residuo alimenticio y contamine el agua o el suelo.

CONCLUSIONES

Los aceites de fritura residual que se utilizaron en esta investigación al ser analizados presentaron valores más altos que los que establece la Norma para los aceites vegetales como son: la INEN 38 (0,10 % máximo) para acidez, en el aceite de fritura fue 3,2%, la norma INEN 35 de densidad máximo establece (0,910 gr/ml) y en el aceite analizado fue de 0,920 gr/ml, y, para humedad la Norma INEN 39 indica máximo (0,05%), mientras que en el aceite de fritura se obtuvo 0,10% , en base a estos resultados se considera que estos aceites no son aptos para el consumo humano.

Las muestras de biodiesel que fueron analizadas por espectroscopia infrarroja se determinó la presencia de esteres metílicos siendo los grupos esteres los que les hace la diferencia con respecto al diésel de petróleo que tiene una estructura química más simple. En el biodiesel se observó las señales características de los grupos esteres presentes como son: del (C-O) y el pico pronunciado propio del grupo carbonilo (C=O), señales claras libres de interferencia. La espectroscopia infrarroja además de ser una técnica accesible demostró ser una metodología adecuada, para cualificar al biodiesel de aceite de fritura usado y del diésel de petróleo.

El análisis de cromatografía de gases del biodiesel que se obtuvo mostró la presencia de ésteres derivados de los triglicéridos del aceite de fritura usado, los FAME que se lograron identificar son: Laureato de metilo (C12:0), Miristato de metilo (C14:0), Palmitato de metilo (C16:0), Palmitoleato de Metilo (C16:1), Estearato de netilo (C18), Oleato de metilo (C18:1), Linoleato de metilo (C18:2), Linolenato de metilo (C18:3) y Araquidato de metilo (C20:0), los mismos que le dan la característica física y química al biodiesel.

De los resultados obtenidos del análisis físico químico de las muestras de biodiesel en relación a: Punto de inflamación, índice de cetano, corrosión a la lámina de cobre, densidad y viscosidad cumplen con los parámetros que exigen las normas

internacionales ASTM D 6751 y la Europea UNE 14214 lo cual es apto para ser utilizado como combustible alternativo al diésel de petróleo.

El estudio cinético para la reacción de transesterificación entre el aceite de fritura usado y metanol, resultó un modelo cinético de primer orden para la reacción directa y de segundo orden para la reacción inversa, capaz de representar la cinética de reacción a las temperaturas sub críticas (160°C, 180°C y 200°C). Se determinó un conjunto de parámetros cinéticos con el fin de representar las evoluciones de concentraciones de diferentes compuestos (reactivos y productos) en la relación molar de metanol a aceite de 6:1 y 9:1. Se logró determinar las constantes de equilibrio y la velocidad de reacción para cada temperatura de estudio a nivel de laboratorio.

La cantidad de gases de combustión del biodiesel en estos estudios fueron menores comparadas con las del diésel de petróleo, así en CO fue de 704 mg/m³ y 12 mg/m³ en SO₂ para el biodiesel, mientras que con el diésel fue de 899 mg/m³ en CO y 38 mg/m³ en SO₂, en CO₂ es de 3,2 % para el biodiesel versus 4,0% para el diésel y NO_x en el biodiesel fue de 42 mm/m³ versus 39 mm/m³ para diésel. Concluyendo que por cada 1200 ml de Biodiesel que se combustione en una hora disminuirá: 11700 (mg/m³) de CO, 48 % CO₂ y 1551 (mg/m³) SO₂, contribuyendo de esta manera a disminuir la cantidad de CO, CO₂ y SO₂ al medio ambiente y además, al ser utilizado el aceite de fritura de la industria alimenticia como materia prima para el proceso de obtención del biodiesel tendrá también un beneficio ambiental ya que se evitará que se siga desechando a la alcantarilla o a la basura este residuo alimenticio y contamine el agua o el suelo.

Al realizar el análisis estadístico de los datos experimentales que se obtuvo, se comprueba la hipótesis mediante la aplicación del valor de probabilidad y como el valor-p (0,0031) es mucho menor que $\alpha = 0,01$ se rechaza la hipótesis nula (H_0). Por tanto se confirma la hipótesis alterna. Consecuentemente, en este trabajo se concluye que las medias de tratamientos son diferentes entre sí, lo cual quiere decir que los rendimientos y el volumen del biodiesel por tratamiento han sido significativamente diferentes.

RECOMENDACIONES

Realizar alianzas estratégicas con el municipio de la ciudad de Guaranda- Ecuador y Organismos financieros para impulsar proyectos de biorefinería en los que se incluya el aprovechamiento de los aceites de fritura usados, debido a que no existe ningún programa de manejo ni disposición final de estos desechos alimenticios.

Realizar una propuesta al Municipio para que se cree una ordenanza municipal sobre la recolección del aceite de fritura de una manera adecuada, para que no se siga echando a las alcantarillas, a la basura, ni se lo destine como alimento para los animales.

Investigar o buscar otras materias primas con la finalidad de no afectar la seguridad alimentaria.

Realizar un estudio económico de este método de obtención del biodiesel en condiciones de reacción sub crítico.

Impulsar la Creación de una planta de producción de biocombustibles, para aprovechar a los aceites de fritura y además se crearía fuentes de trabajo para el sector agrícola y urbano del sector.

Como producto de desecho en el proceso de transesterificación entre el aceite de fritura usado y metanol en condición sub crítica, se obtiene el agua de lavado del biodiesel, que contiene sales de sodio de ácidos carboxílicos de cadena larga, es decir, existe cantidad considerable de materia orgánica, por lo que se recomienda realizar un estudio del análisis físico químico y microbiológico a estas aguas residuales y en base a los resultados que se obtenga se dé el tratamiento apropiado.

Realizar un estudio sobre la temperatura óptima de reacción con la finalidad de minimizar la cantidad de óxidos de nitrógeno presentes en el biodiesel.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Atadashi Musa, I. (17 de Marzo de 2016). The effects of alcohol to oil molar ratios and the type of alcohol on biodiesel production using transesterification process. *Elsevier*, 21-31. Recuperado el 28 de Mayo de 2017, de https://ac.els-cdn.com/S1110062115000914/1-s2.0-S1110062115000914-main.pdf?_tid=2fe18a1c-d25f-11e7-b0ef-00000aacb35d&acdnat=1511669372_3b8732
- Farobie , O., Michelle , Z., Samanmulya, T., & Matsumura, Y. (8 de julio de 2016). New insights in biodiesel production using supercritical 1-propanol. *Elsevier*, 212-218. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2016.07.021>
- Junges, J. R. (Junio de 2015). Sostenibilidad: desarrollo sostenible y equidad. (M. L. Pfeiffer, Ed.) *Redbioética/ UNESCO*, 1(11), 205. doi:ISSN 2077-9445
- Kar, R., Gupta, O., & Kumar, M. (Junio de 2012). Biodiesel Production and Process Optimization. *International Journal of Scientific and Research*, 2, 1-6. doi:ISSN 2250-3153
- Abreu, W. C., Moura, C. V., & Costa, J. C. (febrero de 2017). Strontium and Nickel Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production from Macaw Oil. *Scielo*, 28(2), 319-327. Recuperado el 8 de Junio de 2017, de http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0103-50532017000200319&script=sci_abstract
- Alcaldía Guaranda*. (19 de noviembre de 2017). Obtenido de <http://www.guaranda.gob.ec/newsiteCMT/la-ciudad/>
- Alianza por el agua*. (s.f). Recuperado el 22 de Noviembre de 2017, de Manual de depuración de aguas residuales urbanas: <http://alianzaporelagua.org/documentos/MONOGRAFICO3.pdf>
- AMBIENTE, M. D. (s.f.). Libro VI Anexo I. *NORMA DE CALIDAD AMBIENTAL Y DE DESCARGA DE EFLUENTES : RECURSO AGUA*, Libro VI Anexo I.
- Arias Tamayo, A. (2012). *Obtención de biodiesel a partir de aceites comestibles vegetales usados (ACVUS), como una alternativa para el reciclaje de material de desecho altamente contaminante para el medioambiente*. Tesis de pregrado, Universidad Técnica de Ambato, Ambato. Recuperado el 3 de 2017, de <http://repositorio.uta.edu.ec/bitstream/123456789/1918/1/BQ%2029.pdf>
- Arteaga, H., Siche, R., Pagador, S., & Cáceres, H. (26 de Febrero de 2010). Efecto de la temperatura y tiempo de transesterificación en el rendimiento y poder calórico de biodiesel a partir de grasa refinada de pollo. *Scientia Agropecuaria*, 37-45. Recuperado el 2 de Marzo de 2017, de <file:///C:/Users/Samsung/Downloads/15-78-1-PB.pdf>

- Atkins, P., & Jones, L. (2007). *Principios de Química* (Tercera ed.). PANAMERICANA S.A. Recuperado el 28 de Agosto de 2017, de https://books.google.com.ec/books?id=0JuUu1yWTisC&pg=PA294&dq=estructura+de+un+jabon+de+sodio&hl=es-419&sa=X&ved=0ahUKEwi1x8jJqt_XAhXMQiYKHQYjCDwQ6AEIMTAC#v=onepage&q=estructura%20de%20un%20jabon%20de%20sodio&f=false
- Ayala Ramirez, M. (2011). *Evaluación de la calidad del aceite de mezclas vegetales utilizado*. Bogotá.
- Bacharach. (Octubre de 2014). *Analizador de Combustión Ambiental ECA 450*. Obtenido de <file:///C:/Users/PC/Downloads/ECA450-manual-spanish.pdf>
- Baird, C. (2004). *Química Ambiental*. España: Reverte.
- Benjumea, P., Santamaria, J., & Ríos, L. (2009). *Biodiesel: Producción, Calidad y Caracterización*. Medellín, Colombia: Universidad de Antioquia.
- BioSC S.A. (3 de febrero de 2009). *Biocombustibles Sostenibles del Caribe S.A.* (Daabon y Palmeras de la Costa S.A.,) Recuperado el 2017, de <http://www.biosc.com.co>
- Bulla, E., Sierra, F., & Guerrero, C. (2014). Producción de biodiésel usando aceites. *Ingeniería Solidaria*, 63-65.
- Bunge, M. (2004). *La Investigación Científica* (tercera ed.). Argentina: Siglo XXI editores argentina, s.a. Obtenido de <https://books.google.com.ec/books?id=iDjRhR82JHYC&printsec=frontcover&dq=la+investigaci%C3%B3n+cient%C3%ADfica+mario+bunge+pdf&hl=es-419&sa=X&ved=0ahUKEwj93s2dkc3XAhWh1IMKHasUCcsQ6wEljAA#v=onepage&q&f=false>
- Camacho Morales, P. (2017). *Estudio de la Obtención de biodiesel a partir de aceite de piñon (jatropha curcas) con acetona como cosolvente a condiciones subcríticas*. Tesis de Ingeniería Química, Escuela Politecnica Nacional, Quito. Recuperado el 2 de julio de 2017, de <http://bibdigital.epn.edu.ec/handle/15000/17039>
- Caselles, M., Gómez, M., Molero, M., & Sardá, J. (2015). *Química Aplicada a la Ingeniería*. Madrid. doi:ISBN 978-84-362-7031-0
- Castells, X. E. (2012). *Rieiclaje de Residuos Industriales. Residuos sólidos, urbanos y fangos de depuradoras*. Madrid: Díaz de Santos S.A.
- Castells, X., & Bordas, S. (2012). *Energía, agua y medio ambiente territorialmente, sostenibilidad*. Madrid: Díaz de los Santos.
- Cea Bonilla, A. (8 de 7 de 2007). *Cinética y Equilibrio Químico*. Recuperado el 11 de 2017, de <http://bq.unam.mx/wikidep/uploads/Main/CineticaYEquilibrioQuimico.pdf>

- Chinchilla, N., Sagot, P., & Villalobos, G. (12 de Agosto de 2016). Educación nutricional y ambiental en el manejo de grasas residuales. *Costarricense de Salud Pública*, 25, 20 - 27. doi:ISSN 1409-1429
- Clewer, A., & Scarisbrick, D. (2001). *Practical Statistics and Experimental Desing for Plant and Crop Science*. New York. Recuperado el 22 de Abril de 2017
- CORPODIB. (s.f.). *Estado del arte de las tecnologías de produccion de biodiesel*. Obtenido de Corporación para el Desarrollo Industrial de la Biotecnología y Producción Limpia: <http://www.si3ea.gov.co/si3ea/documentos/documentacion/Biodiesel/Capitulo%207.pdf>
- Corrosión al cobre ASTM D130*. (s.f.). Obtenido de https://www.google.com.ec/search?q=corrosión+al+cobre+astm+d130&rlz=1C1ND CM_esEC760EC760&source=Inms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKewjS8
- Cubas, Machado, Pinto, Moecke, & Dutra. (2016). Biodiesel production using fatty acids from food industry waste using corona discharge plasma technology. *Elsevier*, 47, 149 - 154.
- Da Silva, C., & Oliveira, V. (12 de Marzo de 2014). Biodiesel production through non-catalytic supercritical transesterification: current state and perspectives. *SCIELO*.
- DANE, D. A. (Junio de 2008). Estimación e Interpretación del coeficiente de variación de la encuesta censal. 7. Colombia. Recuperado el 22 de Septiembre de 2017, de www.dane.gov.co
- Demirbas, A. (Noviembre de 2005). Biodiesel production from vegetable oils by supercritical methanol. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 858-865.
- Diccionario*. (s.f.). Recuperado el 11 de julio de 2017, de <https://diccionario.motorgiga.com/diccionario/a-s-t-m-definicion-significado/gmx-niv15-con321.htm>
- Dorado, M., Ballesteros, E., López, F., & Mittelbach, M. (2004). Optimization of Alkali-Catalyzed Transesterification of Brassica Carinata Oil for Biodiesel Production. *Energy & Fuels*, 77-83.
- Durst, D., & Gokel, G. (2007). *Química Organica Experimental*. Barcelona: REVERTÉ,S.A.
- Elias, X. (2012). *Reciclaje de residuos Industriales* (Segunda ed.). Madrid, España: Díaz de Santos S.A. Recuperado el 28 de 09 de 2017
- Elkady, M. F., Zaatout, A., & Balbaa, O. (5 de Mayo de 2015). Production of biodiesel from waste vegetable oil via Km micromixer. *Journal of Chemistry*, 9. Obtenido de <http://dx.doi.org/10.1155/2015/630168>
- Emeji, I., Afolabi, A., Abdulkareem, A., & Kalala, J. (21-23 de Octubre de 2015). Characterization and Kinetics of biofuel produced from waste cooking oil.

Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science. II, págs. 1-4. San Francisco: World Congress on Engineering and Computer Science.

- Engel, T., & Reid, P. (2007). *Introducción a la Fisicoquímica: Termodinámica*. Costa Rica: PEARSON. Recuperado el 22 de Mayo de 2017, de <https://books.google.com.ec/books?id=uGC0DiP3g30C&printsec=frontcover&dq=Introducción+a+la+Fisicoquímica:+Termodinámica&hl=es-419&sa=X&v>
- Escudero, L. F. (1978). Programación general no-lineal con restricciones: algoritmos aplicables (I). *Quaderns d'estadística i investigació operativa*, 2(3), 209 - 224. Obtenido de <http://hdl.handle.net/2099/4593>
- Farobie, O., & Matsumura, Y. (2015). Biodiesel production in supercritical methanol using a novel spiral reactor. *ELSEVIER*, 204-213.
- Fogler, H. S. (2006). *Elements of Chemical Reaction Engineering* (4 ed.). USA: Prentice-Hall. Recuperado el 22 de Septiembre de 2017
- Ganduglia, F. (2009). *Manual de combustibles*. IICA.
- García, M., Gandón, J., & Maqueira, Y. (mayo de 2013). Estudio de la obtención de biodiesel a partir de aceite comestible usado. *Tecnología Química*, XXXIII(2), 134-138. Recuperado el 26 de 10 de 2017, de <http://www.redalyc.org/pdf/4455/445543779005.pdf>
- García, R. (2013). *Determinación de la cinética de reacción de transesterificación para la obtención de biodiesel a partir de aceite de cártamo con metanol utilizando como catalizador NA2O/NAX*. México.
- Gazzoni, D. (s.f.). *Biocombustibles y alimentos en América Latina y el Caribe*. IICA.
- Giannuzzo, A. N. (2010). Los estudios sobre el ambiente y la ciencia ambiental. *Scientiae Studia*, 129 - 156.
- Giroto, F., Alibardi, L., & Cossu, R. (2015). Food waste generation and industrial uses: A review. *ELSEVIER*, 1-10.
- Glisic, S., & Orlović, A. (2014). Review of biodiesel synthesis from waste oil under elevated pressure and temperature: Phase equilibrium, reaction kinetics, process design and techno-economic study. *ELSEVIER*, 708-725.
- Gomelsky, R. (2013). *Evaluación Rápida y Análisis de Brechas Ecuador*. Obtenido de http://www.se4all.org/sites/default/files/Ecuador_RAGA_ES_Released.pdf
- Guaranda-Bolívar. (s.f.). Obtenido de http://app.sni.gob.ec/sni-link/sni/Portal%20SNI%202014/FICHAS%20F/0201_GUARANDA_BOLIVAR.pdf
- Ibarra, A., & Inmaculada, J. (2006). *Diccionario de Ciencias*. Oxford: Complutense.

- Janajreh, I., ElSamad, T., AlJaberi, A., & Diouri, M. (2015). Transesterification of Waste Cooking Oil: Kinetic Study and Reactive Flow Analysis. *Energy Procedia*, 75, 547-553. Obtenido de www.sciencedirect.com
- Jeong, G. (2008). OPTIMIZATION OF TRANSESTERIFICATION OF ANIMAL FAT ESTER USING RESPONSE SURFACE METHODOLOGY. *PUBLIMED*.
- Jiang, W., Zou, H., Fu, C., Lei, J., Lu, H., & Liang, B. (2014). *Continuous Biodiesel Production Catalyzed by Trace-Amount Alkali* (Vol. 53). Sichuan University, Chengdu, China: Industrial & Engineering Chemistry Research. doi:10.1021/ie501969k
- Kawentar, W., & Budiman, A. (2013). Synthesis of biodiesel from second-used cooking oil. *Elsevier*. doi: 10.1016/j.egypro.2013.05.025
- Kessel, N. (Febrero de 2009). *Standarization*. Recuperado el 11 de Junio de 2017, de https://www.astm.org/SNEWS/SPANISH/SPJF09/nelson_spjf09.html
- Krishnan, D., & Dass, D. M. (22 de Mayo de 2012). A kinetic study of biodiesel in waste cooking oil. *African Journal of Biotechnology*, 11(41), 9797-9804. doi:10.5897/AJB12.507
- Kubota. (2010). *Kubota GL series diesel engine generators*. Obtenido de <http://generator.kubota.jp/gl/index.html>
- Kuehl, R. (2000). *Diseño de Experimentos* (Segunda ed.). México: Thomson, S.A. doi:ISBN 970- 686 - 048 - 7
- Lamarque, A., & Zygodlo, L. (2008). *Fundamentos teórico practicos de quimica orgánica*. . Grupo Editor.
- Leoneti, B., Leoneti, A., & Oliveira, B. (2012). Glycerol as a by product of biodiesel production in Brazil: Alternatives for the use of unrefined. *Renewable Energy*, 138-145.
- Leung, D., Wu, X., & Leung, M. (2010). A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *ELSEVIER*, 1083-1095.
- Levenspiel, O. (2004). *Ingeniería de la reacciones químicas* (3 ed.). Méjico: Limusa-Wiley.
- Limpia, C. C. (s.f.). *ESTADO DEL ARTE DE LAS TECNOLOGIAS DE PRODUCCION DE BIODIESEL* . Obtenido de <http://www.si3ea.gov.co/si3ea/documentos/documentacion/Biodiesel/Capitulo%2007.pdf>.
- López, L., Bocanegra, J., & Malagón, D. (2015). Obtención de biodiesel por transesterificación de aceite de cocina usado. *Universidad Santo Tomas- Bogotá*, 19, 155-172. doi:doi:10.11144/Javeriana.iyu19-1.sprq
- Mahner, M., & Bunge, M. (2000). *Fundamentos de Biofilosofía*. México: Siglo XXI. doi:ISBN 868-23-2275-8

- Manuale, D. L. (2011). *Obtención de biodiésel en condiciones supercríticas*. Tesis Doctoral, Universidad Nacional del Litoral, Facultad de Ingeniería Química, Santa Fe.
- María, W. F. (2015). Cruce de caminos entre bioética y educación ambiental, alternativas para la solución a la crisis del medio ambiente. *Redbioética/UNESCO*, 178.
- Medina, E., Chávez, N., & Jáuregui, J. (2012). Biodiesel un combustible renovable. *Investigación y Ciencia de la Universidad de aguas Calientes*.
- Medina, M., Ospino, Y., & Tejeda, L. (Junio de 2015). Esterificación y Transesterificación de aceites residuales para obtener Biodiesel. *Luna Azul*, 25-34. doi: ISSN 1909-2474
- Ministerio del Ambiente. (Febrero de 2007). *Guía de apoyo para la implantación del Real Decreto 117/2003 sobre limitación de emisiones de de emisiones de compuestos orgánicos volátiles*. Recuperado el 18 de Octubre de 2017, de Ministerio del Ambiente: http://www.mapama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/63241_01_guia_rd117_2003__tcm7-171268.pdf
- Nogueira, C., Nogueira, V., Santiago, D., Machado, F., Fernandes, F., Santiago, R., & Santana, H. (2015). Density and Viscosity of Binary Systems Containing (Linseed or Corn) Oil, (Linseed or Corn) Biodiesel and Diesel. *Journal of Chemical & Engineering*, 3120-3131.
- Nouredine, H., & Zhu, D. (1997). Kinetics of transesteresficacion of soybean oil. *JAACS*, 74, 1457-1463.
- Olivares, P. (8 de 10 de 2012). *Síntesis no catalítica de Biodiesel con metanol supercrítico en reactor tanque discontinuo a partir de aceite de soja refinado*. Tesis Doctoral, Universidad de Murcia, Facultad de Química, Murcia. Recuperado el 2017, de www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/123967/TPOC.pdf?sequence=1.
- Ordoñez, B., Chaves, L., Rodríguez, W., Murcia, M., & Alvarado, E. (2013). Caracterización de Biodiesel Obtenido de Aceites Residual de cocina. *Red de revistas científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal*, 61 -70.
- Pardal, A. (2012). *Obtención de biodiesel por transesterificación de aceites vegetales*. Tesis Doctoral, Universidad de Extremadura, Facultad de Ciencias. Departamento de Ingeniería Química y Física Química, Badajoz.
- Parker, A. (2001). *Contaminación del aire por la industria*. Barcelona, España: REVERTÉ. Recuperado el 14 de Octubre de 2017, de <https://books.google.com.ec/books?id=LHSI6tJfpoIC&printsec=frontcover&dq=Contaminación+del+aire+por+la+industria&hl=es-419&sa=X&ved=0ahUK>
- Pasto, D., & Jhonson, C. (2003). *Determinación de estructuras orgánicas*. España: Reverté.

- Patiño, K., Arroyave, S., & Marín, J. (2012). Oxidación Electroquímica y Ozonización Aplicadas al Tratamiento de Aguas de Lavado de la Producción de biodiesel. *Scielo*, 23(2), 41-52. doi: 10.4067/S0718-07642012000200006
- Pérez, J., & Merino, M. (2009). *Definición de efecto invernadero*. Recuperado el 11 de julio de 2017, de <http://definicion.de/efecto-invernadero/>
- Phan, A., & Phan, T. (2008). Biodiesel production from waste cooking oils. *ELSEVIER*, 1-8.
- Phankosol, S., Sadaprasert, K., Lilitchan, S., Aryusuk, K., & Krisnangkura, K. (2014). Estimation of Density of Biodiesel. *Energy & Fuels*, 4633-4641.
- Producción de biodiesel a partir de aceite*. (s.f.). Recuperado el 26 de 10 de 2017, de http://www.feriadelasciencias.unam.mx/anteriores/feria20/feria252_01_produccion_de_biodiesel_a_partir_de_aceite_comesti.pdf
- Química General. (s.f.). *Le Chatelier*. Recuperado el 8 de 11 de 2017, de <http://corinto.pucp.edu.pe:>
<http://corinto.pucp.edu.pe/quimicageneral/contenido/32-principio-de-le-chatelier.html>
- Retno, D., Sutijan, & Budiman, A. (Agosto de 2016). Kinetics study of free fatty acids esterification for biodiesel production from palm fatty acid distillate catalysed by sulfated zirconia. *Journal of Engineering and Applied Sciences*, 11(16), 9951 - 9957. doi:ISSN 1819-6608
- Richard, R., Thiebaud-Roux, S., & Prat, L. (2013). Modelling the kinetics of transesterification reaction of sunflower oil with ethanol in microreactors. *Chemical Engineering Science*, 87, 258-269. doi:DOI:10.1016/j.ces.2012.10.014
- Rico, A. (2014). *QUIMICA AGUA Y OXÍGENO*. Ciudad de México: Universidad Nacional de México.
- Rincón, Gómez, A., & Klose, W. (2011). *Clasificación de biomasa residual de procesamiento agroindustrial*. Bogotá, Colombia. Recuperado el 2 de Octubre de 2017, de https://books.google.com.ec/books?hl=es&lr=&id=a2Th1GjH0gEC&oi=fnd&pg=PP1&dq=biomasa+residual++biodiesel&ots=25UBzsoYL4&sig=iVzw_5JAH-B
- Rincón, J., & Silva, E. (2014). *Bioenergía: Fuentes, Conversión y sustentabilidad*. Bogotá: La Red Iberoamericana de Aprovechamiento de Residuos Orgánicos en producción de Energía.
- Rojo Choya, M. (Abril de 2015). Planta de tratamiento de aguas residuales procedentes de la producción de biodiesel. 192. Valladolid. Recuperado el 22 de Noviembre de 2017, de <https://uvadoc.uva.es/bitstream/10324/11804/1/TFG-I-232.pdf>
- Rosero, E., & Chilibingua, B. (Agosto de 2011). Ecuador Línea Base de las Tecnologías Energéticas. *Energías Renovables en América Latina y el Caribe*, 9-10.

- Ruíz, W. (12 de Junio de 2015). *Servicio de Acreditación Ecuatoriana*. Obtenido de Certificado de Acreditación N°: OAE LE 2C 06-010: http://www.acreditacion.gob.ec/wp-content/uploads/2016/10/DPEC-o-m-_12jun2015.pdf
- Salmón, J. (2012). CARACTERIZACIÓN DE BIODIESEL E MISTURAS. *Universidad Estadual de Campinas*.
- San Miguel, G., & Gutiérrez, F. (2015). *Tecnologías para el uso y transformación de biomasa energética*. Madrid: Mundi- Prensa. doi:ISBN: 978-84-8476-674-2
- Sanaguano, H., Bayas, F., & Tigre, A. (Julio de 2013). Aprovechamiento de aceites comestibles usados del cantón Guaranda , Elaborando jabones empleando dos métodos, exotémico y endotémico, para reducir la contaminación ambiental. *Talentos*, 147.
- Sandún, F., Prashanth, K., & Hernández, R. (2007). *Effect of incompletely soybean oil on biodiesel quality*.
- Segura, M., & Varó, P. (2009). *Manipulador de comidas preparadas*. San Vicente (Alicante): Club Univertitario.
- Shafiei, A., Rastegari, H., Gorji, Y., & Ghaziaskar, H. (2017). Glycerol transesterification with ethyl acetate to synthesize acetins using ethyl acetate as reactant and entrainer. *Biofuel Reserch Journal*, 565 -570.
- Shakinaz, A., Refaat, A., & Shakinaz, T. (2010). Production of biodiesel using the microwave techniq. *Journal of Advanced Research*, 309-314.
- Significados*. (s.f.). Recuperado el 11 de Julio de 2017, de <https://www.significados.com/resiliencia/>
- Silveira Junior, E., Simionatto, E., Pérez, E., Justo, O., Zárate, N., & Vieira, M. (30 de Octubre de 2016). Potential of Virginia-type peanut (*Arachis hypogaea* L.) as feedstock for biodiesel production. *Elsevier*, 448-454. Recuperado el 24 de Mayo de 2017, de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669016302801?via%3Dihub>
- Silveira, E., Simionattob, E., Haber, V., Rodriguez, O., Heredia, N., & do Carmo, M. (2016). Potential of Virginia - type peanut (*Arachis hypogaea* L) as feedstock for biodiesel production. *Industrial Crops and Products*, 89, 448-454. doi:<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.04.050>
- Skoog, D. A., & Holler, F. J. (2001). *Principios de análisis instrumental*. McGraw-Hill.
- Smith, J. M. (1991). *Ingeniería de la cinética química*. Méjico: Continental, S.A. Recuperado el 10 de Octubre de 2017
- Solano, & Pérez. (1991). *Practicas de laboratorio de química orgánica*. Murcia: Universidad de Murcia.

- Soto Vásquez, M. (25 de Noviembre de 2011). Recuperado el 12 de junio de 2017, de <https://es.slideshare.net/maryluz/control-de-calidad-de-aceites-vegetales-por-qf-maril-roxana-soto-vsquez>
- SYSTAT. (2002). Table Curve 2D Versión 5.01. *Automated Curve Fitting & Equation Discovery*. USA: Copyright (C) SYSTAT Software Inc.
- Valencia, E., Valenzuela, E., Nuñez, P., & Barrera, D. (2002). *Estudio de algunas características fisicoquímicas de algunos aceites comerciales sometidos a procesos intermitentes de frituras de papas* (Vol. 13). (J. Valderrama, Ed.) Centro de Formación Tecnológica.
- Weissermel, K., Jurgen, & Jürgen, H. (1981). *Química Orgánica Industrial*. Barcelona: REVERTÉ, S.A.
- Wilches, A. M. (2015). Cruce de caminos entre bioética y educación ambiental, alternativas para la solución a la crisis del medio ambiente. *Bioética/UNESCO*, 178.
- Willard, H., Merritt, L., & Settle, J. (1990). *MÉTODOS INSTRUMENTALES DE ANÁLISIS*. Continental.
- Wiley, J., & Sons. (1987). *Ingeneiería de las Reacciones Químicas* (Repla, s.a. ed., Vol. Segundo Volùmen). (G. T. Barreiro, Trad.) Barcelona, España: Reverté. doi:968616503-7
- Wu, Y.-P., Lin, Y.-F., & Chang, S.-H. (2016). Emissions Study and Estimation of Carbon Dioxide Production from Jatropha Curcas Oil Biodiesel. *Aerosol and Air Quality Research*, 16, 1222-1233. doi:10.4209/aaqr.2015.07.0479
- Zhong, J., Zhen, M., Peng, D., Long, Z., & Hua, T. (23 de Abril de 2010). Biodiesel Production Subcritical Methanol Transesterificación Oil with Sodio Silicate. *Energy & Fuels*, 24(5), 3179-3182. doi: 10.1021/ef100101m

APÉNDICES

Apéndice 1. Parámetros cinéticos obtenidos para la reacción a 160 °C, a partir de los datos generados por el modelo matemático.

				k1	2.49E-01	a	1
				k2	2.10E-02	b	1
				Kc	11.855	Xae	0.83
						Cae	0.15
N°	tr (min)	CBDf (gmol/L)	CAf (gmol/L)	CGLf (gmol/L)	-dCac/dt (gmol/ L min)	k1*CAc-k2*CBD*CGL	Error1
1	0.00	0.0130	0.8877	0.0130	-0.3177	0.22088	9.37E-03
2	0.20	0.0646	0.8251	0.0646	-0.2967	0.20520	8.37E-03
3	0.41	0.1144	0.7666	0.1144	-0.2768	0.19046	7.45E-03
4	0.61	0.1625	0.7120	0.1625	-0.2579	0.17661	6.61E-03
5	0.82	0.2088	0.6612	0.2088	-0.2400	0.16361	5.84E-03
6	1.02	0.2533	0.6140	0.2533	-0.2231	0.15143	5.13E-03
7	1.22	0.2960	0.5701	0.2960	-0.2070	0.14002	4.49E-03
8	1.43	0.3369	0.5294	0.3369	-0.1919	0.12935	3.91E-03
9	1.63	0.3761	0.4917	0.3761	-0.1775	0.11939	3.38E-03
10	1.84	0.4135	0.4569	0.4135	-0.1640	0.11010	2.91E-03
11	2.04	0.4492	0.4247	0.4492	-0.1513	0.10145	2.49E-03
12	2.24	0.4830	0.3951	0.4830	-0.1394	0.09341	2.11E-03
13	2.45	0.5151	0.3678	0.5151	-0.1281	0.08595	1.78E-03
14	2.65	0.5454	0.3428	0.5454	-0.1175	0.07904	1.48E-03
15	2.86	0.5739	0.3198	0.5739	-0.1076	0.07266	1.22E-03
16	3.06	0.6007	0.2988	0.6007	-0.0982	0.06678	9.90E-04
17	3.27	0.6257	0.2797	0.6257	-0.0895	0.06137	7.91E-04
18	3.47	0.6489	0.2623	0.6489	-0.0813	0.05642	6.18E-04
19	3.67	0.6703	0.2465	0.6703	-0.0736	0.05189	4.71E-04
20	3.88	0.6900	0.2322	0.6900	-0.0664	0.04778	3.46E-04
21	4.08	0.7079	0.2193	0.7079	-0.0596	0.04406	2.41E-04
22	4.29	0.7240	0.2078	0.7240	-0.0532	0.04071	1.57E-04
23	4.49	0.7383	0.1976	0.7383	-0.0472	0.03772	9.04E-05
24	4.69	0.7509	0.1885	0.7509	-0.0416	0.03508	4.22E-05
25	4.90	0.7617	0.1806	0.7617	-0.0362	0.03276	1.21E-05
26	5.10	0.7707	0.1737	0.7707	-0.0312	0.03076	1.62E-07
27	5.31	0.7780	0.1679	0.7780	-0.0263	0.02906	7.47E-06
28	5.51	0.7834	0.1630	0.7834	-0.0217	0.02767	3.55E-05
29	5.71	0.7871	0.1590	0.7871	-0.0173	0.02656	8.65E-05
30	5.92	0.7890	0.1559	0.7890	-0.0129	0.02573	1.63E-04
31	6.12	0.7892	0.1537	0.7892	-0.0087	0.02517	2.70E-04
32	6.33	0.7876	0.1523	0.7876	-0.0046	0.02489	4.11E-04
33	6.53	0.7842	0.1518	0.7842	-0.0005	0.02487	5.94E-04
34	6.73	0.7790	0.1521	0.7790	0.0036	0.02512	8.24E-04
35	6.94	0.7720	0.1533	0.7720	0.0077	0.02563	1.11E-03
36	7.14	0.7633	0.1553	0.7633	0.0119	0.02641	1.47E-03
37	7.35	0.7528	0.1581	0.7528	0.0162	0.02745	1.90E-03
38	7.55	0.7405	0.1619	0.7405	0.0206	0.02877	2.44E-03
39	7.76	0.7265	0.1666	0.7265	0.0252	0.03037	3.08E-03
40	7.96	0.7107	0.1722	0.7107	0.0299	0.03224	3.87E-03
41	8.16	0.6931	0.1788	0.6931	0.0350	0.03441	4.81E-03
42	8.37	0.6737	0.1865	0.6737	0.0402	0.03687	5.94E-03
43	8.57	0.6526	0.1952	0.6526	0.0458	0.03964	7.30E-03
44	8.78	0.6296	0.2052	0.6296	0.0517	0.04273	8.92E-03
45	8.98	0.6049	0.2164	0.6049	0.0580	0.04616	1.08E-02
46	9.18	0.5785	0.2289	0.5785	0.0647	0.04992	1.31E-02
47	9.39	0.5502	0.2428	0.5502	0.0718	0.05406	1.58E-02
48	9.59	0.5202	0.2582	0.5202	0.0793	0.05857	1.90E-02
49	9.80	0.4884	0.2752	0.4884	0.0874	0.06347	2.28E-02
50	10.00	0.4549	0.2939	0.4549	0.0960	0.06879	2.72E-02
							2.22E-01

Apéndice 2. Parámetros cinéticos obtenidos para la reacción a 180 °C, a partir de los datos generados por el modelo matemático.

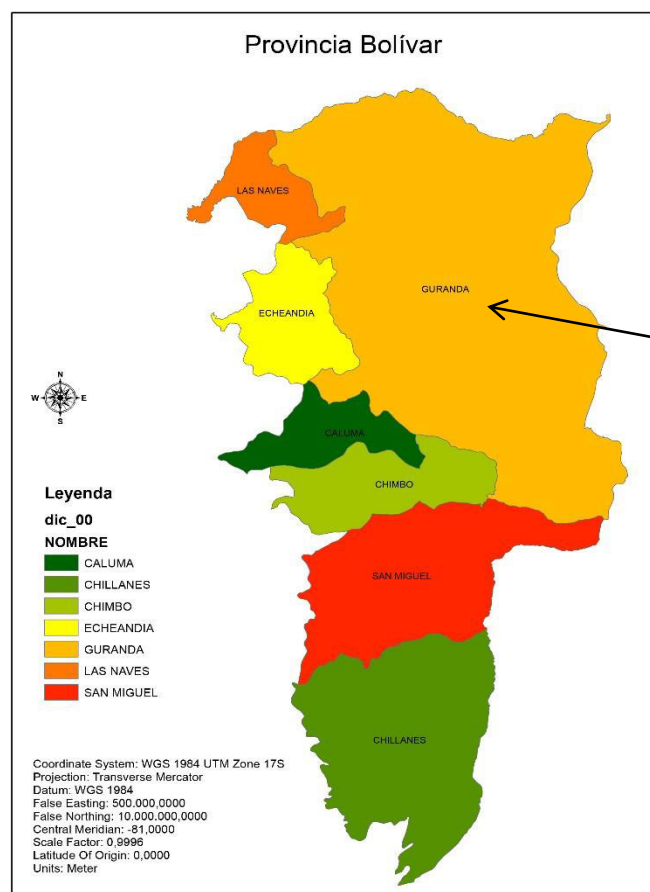
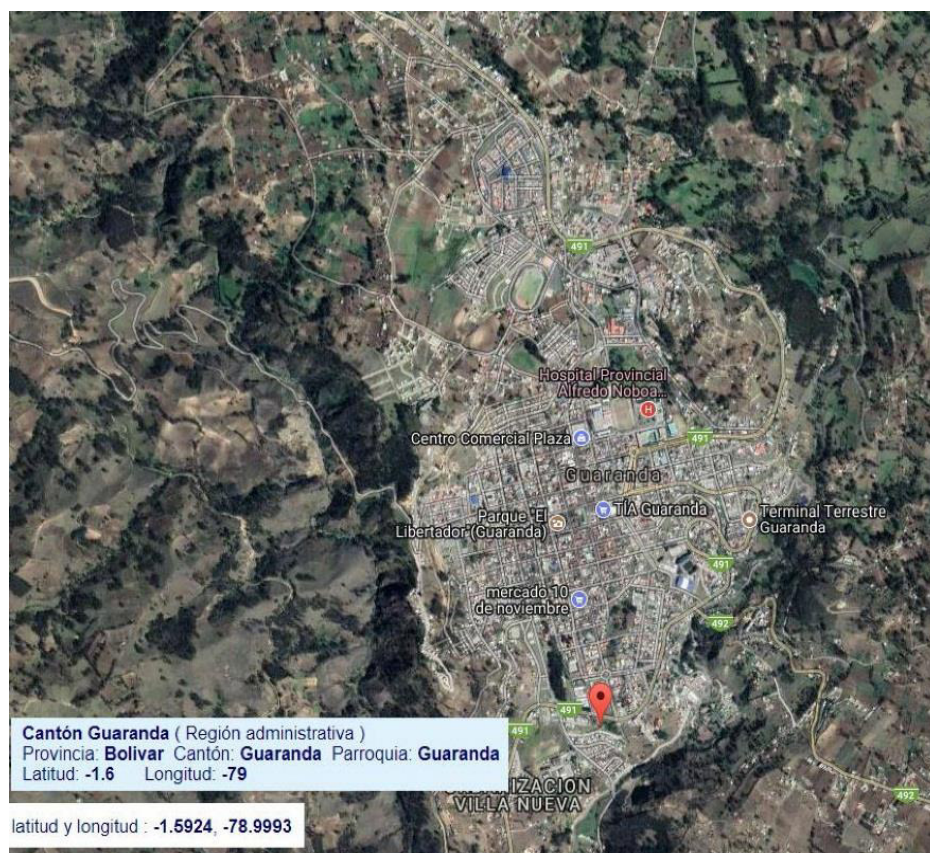
				k1	4.12E-01	a	1
				k2	2.50E-02	b	1
				Kc	16.486	Xae	0.85
						Cae	0.14
N°	tr (min)	CBDf (gmol/L)	CAf (gmol/L)	CGLf (gmol/L)	-dCac/dt (gmol/L min)	k1*CAc-k2*CBD*CGL	Error1
1	0.00	0.0035	0.8894	0.0035	-0.1818	0.3666	3.41E-02
2	0.20	0.0339	0.8530	0.0339	-0.1753	0.3515	3.11E-02
3	0.41	0.0636	0.8178	0.0636	-0.1689	0.3370	2.82E-02
4	0.61	0.0927	0.7840	0.0927	-0.1627	0.3229	2.57E-02
5	0.82	0.1212	0.7514	0.1212	-0.1567	0.3093	2.33E-02
6	1.02	0.1490	0.7200	0.1490	-0.1508	0.2962	2.11E-02
7	1.22	0.1763	0.6898	0.1763	-0.1451	0.2835	1.92E-02
8	1.43	0.2029	0.6608	0.2029	-0.1396	0.2713	1.74E-02
9	1.63	0.2289	0.6329	0.2289	-0.1342	0.2595	1.57E-02
10	1.84	0.2543	0.6060	0.2543	-0.1290	0.2481	1.42E-02
11	2.04	0.2791	0.5802	0.2791	-0.1239	0.2372	1.28E-02
12	2.24	0.3033	0.5554	0.3033	-0.1190	0.2266	1.16E-02
13	2.45	0.3268	0.5317	0.3268	-0.1142	0.2164	1.05E-02
14	2.65	0.3498	0.5088	0.3498	-0.1096	0.2066	9.43E-03
15	2.86	0.3721	0.4869	0.3721	-0.1051	0.1972	8.49E-03
16	3.06	0.3938	0.4659	0.3938	-0.1007	0.1882	7.65E-03
17	3.27	0.4149	0.4458	0.4149	-0.0965	0.1794	6.88E-03
18	3.47	0.4353	0.4265	0.4353	-0.0924	0.1711	6.18E-03
19	3.67	0.4552	0.4081	0.4552	-0.0885	0.1630	5.56E-03
20	3.88	0.4744	0.3904	0.4744	-0.0846	0.1553	4.99E-03
21	4.08	0.4931	0.3735	0.4931	-0.0810	0.1479	4.48E-03
22	4.29	0.5111	0.3574	0.5111	-0.0774	0.1408	4.02E-03
23	4.49	0.5284	0.3419	0.5284	-0.0739	0.1339	3.60E-03
24	4.69	0.5452	0.3272	0.5452	-0.0706	0.1274	3.23E-03
25	4.90	0.5614	0.3131	0.5614	-0.0674	0.1212	2.90E-03
26	5.10	0.5769	0.2997	0.5769	-0.0642	0.1152	2.60E-03
27	5.31	0.5918	0.2869	0.5918	-0.0612	0.1095	2.33E-03
28	5.51	0.6061	0.2747	0.6061	-0.0583	0.1040	2.09E-03
29	5.71	0.6198	0.2631	0.6198	-0.0555	0.0988	1.87E-03
30	5.92	0.6329	0.2520	0.6329	-0.0529	0.0938	1.68E-03
31	6.12	0.6453	0.2415	0.6453	-0.0503	0.0891	1.51E-03
32	6.33	0.6572	0.2315	0.6572	-0.0478	0.0846	1.36E-03
33	6.53	0.6684	0.2220	0.6684	-0.0453	0.0803	1.22E-03
34	6.73	0.6790	0.2130	0.6790	-0.0430	0.0762	1.10E-03
35	6.94	0.6890	0.2044	0.6890	-0.0408	0.0724	9.99E-04
36	7.14	0.6983	0.1963	0.6983	-0.0386	0.0687	9.06E-04
37	7.35	0.7071	0.1887	0.7071	-0.0366	0.0653	8.24E-04
38	7.55	0.7152	0.1814	0.7152	-0.0346	0.0620	7.51E-04
39	7.76	0.7228	0.1745	0.7228	-0.0326	0.0589	6.88E-04
40	7.96	0.7297	0.1681	0.7297	-0.0308	0.0560	6.33E-04
41	8.16	0.7359	0.1620	0.7359	-0.0290	0.0532	5.86E-04
42	8.37	0.7416	0.1562	0.7416	-0.0273	0.0506	5.45E-04
43	8.57	0.7467	0.1508	0.7467	-0.0257	0.0482	5.09E-04
44	8.78	0.7511	0.1458	0.7511	-0.0241	0.0460	4.80E-04
45	8.98	0.7549	0.1410	0.7549	-0.0225	0.0439	4.55E-04
46	9.18	0.7581	0.1366	0.7581	-0.0211	0.0419	4.35E-04
47	9.39	0.7607	0.1324	0.7607	-0.0196	0.0401	4.18E-04
48	9.59	0.7627	0.1285	0.7627	-0.0183	0.0384	4.07E-04
49	9.80	0.7640	0.1249	0.7640	-0.0169	0.0369	3.98E-04
50	10.00	0.7648	0.1216	0.7648	-0.0157	0.0355	3.93E-04
							3.57E-01

Apéndice 3. Parámetros cinéticos obtenidos para la reacción a 200 °C, a partir de los datos generados por el modelo matemático.

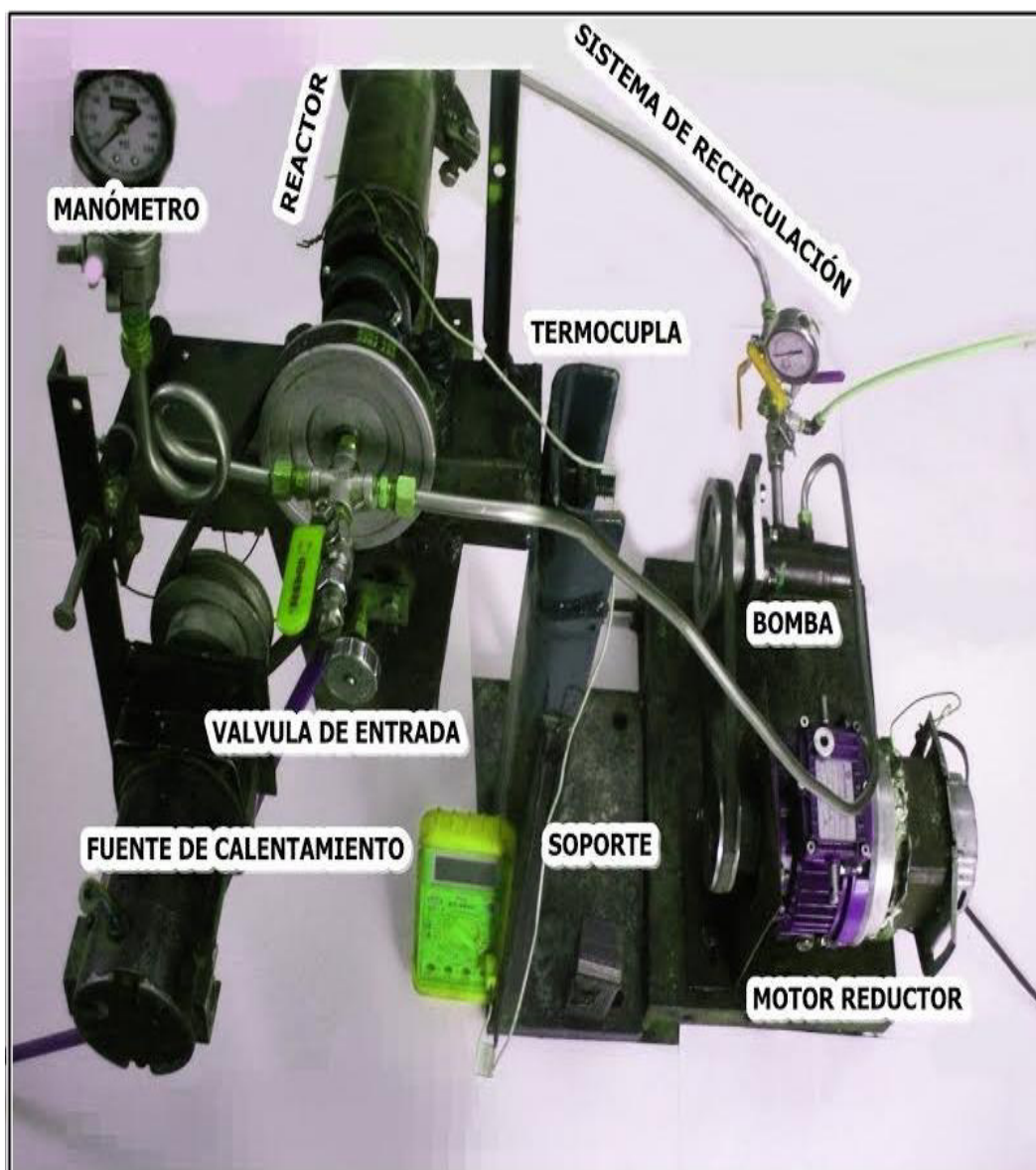
				k1	7.19E-01	a	1
				k2	2.70E-02	b	1
				Kc	26.626	Xae	0.861
						Cae	0.12
N°	tr (min)	CBDf (gmol/L)	CAf (gmol/L)	CGLf (gmol/L)	-dCAC/dt (gmol/L min)	k1*CAC-k2*CBD*CGL	Error1
1	0.00	-0.0002	0.8886	-0.0002	-0.2054	0.6388	1.88E-01
2	0.26	0.0380	0.8376	0.0380	-0.1941	0.6021	1.67E-01
3	0.51	0.0751	0.7895	0.0751	-0.1832	0.5674	1.48E-01
4	0.77	0.1113	0.7441	0.1113	-0.1727	0.5346	1.31E-01
5	1.02	0.1464	0.7014	0.1464	-0.1628	0.5036	1.16E-01
6	1.28	0.1804	0.6611	0.1804	-0.1532	0.4744	1.03E-01
7	1.53	0.2134	0.6231	0.2134	-0.1441	0.4467	9.16E-02
8	1.79	0.2454	0.5875	0.2454	-0.1354	0.4207	8.14E-02
9	2.04	0.2763	0.5540	0.2763	-0.1271	0.3962	7.24E-02
10	2.30	0.3062	0.5226	0.3062	-0.1192	0.3732	6.45E-02
11	2.55	0.3351	0.4931	0.3351	-0.1117	0.3515	5.75E-02
12	2.81	0.3629	0.4656	0.3629	-0.1045	0.3311	5.14E-02
13	3.06	0.3896	0.4398	0.3896	-0.0977	0.3121	4.60E-02
14	3.32	0.4154	0.4157	0.4154	-0.0912	0.2942	4.12E-02
15	3.57	0.4400	0.3932	0.4400	-0.0850	0.2775	3.71E-02
16	3.83	0.4637	0.3723	0.4637	-0.0791	0.2619	3.34E-02
17	4.08	0.4863	0.3529	0.4863	-0.0735	0.2473	3.02E-02
18	4.34	0.5079	0.3348	0.5079	-0.0682	0.2337	2.74E-02
19	4.59	0.5284	0.3181	0.5284	-0.0631	0.2211	2.50E-02
20	4.85	0.5479	0.3026	0.5479	-0.0583	0.2094	2.28E-02
21	5.10	0.5663	0.2883	0.5663	-0.0538	0.1986	2.10E-02
22	5.36	0.5837	0.2751	0.5837	-0.0495	0.1886	1.94E-02
23	5.61	0.6001	0.2630	0.6001	-0.0453	0.1794	1.80E-02
24	5.87	0.6154	0.2520	0.6154	-0.0414	0.1709	1.68E-02
25	6.12	0.6297	0.2419	0.6297	-0.0377	0.1632	1.57E-02
26	6.38	0.6429	0.2327	0.6429	-0.0341	0.1561	1.49E-02
27	6.63	0.6551	0.2244	0.6551	-0.0307	0.1498	1.42E-02
28	6.89	0.6663	0.2170	0.6663	-0.0275	0.1440	1.36E-02
29	7.14	0.6764	0.2104	0.6764	-0.0244	0.1389	1.31E-02
30	7.40	0.6855	0.2046	0.6855	-0.0214	0.1344	1.28E-02
31	7.65	0.6935	0.1995	0.6935	-0.0185	0.1304	1.25E-02
32	7.91	0.7005	0.1951	0.7005	-0.0157	0.1270	1.24E-02
33	8.16	0.7065	0.1915	0.7065	-0.0129	0.1242	1.24E-02
34	8.42	0.7114	0.1885	0.7114	-0.0103	0.1219	1.25E-02
35	8.67	0.7153	0.1863	0.7153	-0.0077	0.1201	1.26E-02
36	8.93	0.7181	0.1846	0.7181	-0.0051	0.1188	1.29E-02
37	9.18	0.7199	0.1836	0.7199	-0.0026	0.1180	1.33E-02
38	9.44	0.7206	0.1833	0.7206	-0.0001	0.1178	1.39E-02
39	9.69	0.7203	0.1836	0.7203	0.0025	0.1180	1.45E-02
40	9.95	0.7190	0.1846	0.7190	0.0050	0.1187	1.53E-02
41	10.20	0.7167	0.1862	0.7167	0.0076	0.1200	1.63E-02
42	10.46	0.7132	0.1884	0.7132	0.0102	0.1217	1.74E-02
43	10.71	0.7088	0.1914	0.7088	0.0128	0.1240	1.87E-02
44	10.97	0.7033	0.1950	0.7033	0.0155	0.1268	2.03E-02
45	11.22	0.6968	0.1993	0.6968	0.0183	0.1302	2.21E-02
46	11.48	0.6892	0.2043	0.6892	0.0212	0.1341	2.41E-02
47	11.74	0.6806	0.2101	0.6806	0.0242	0.1386	2.65E-02
48	11.99	0.6710	0.2167	0.6710	0.0273	0.1436	2.92E-02
49	12.25	0.6603	0.2241	0.6603	0.0306	0.1493	3.24E-02
50	12.50	0.6485	0.2323	0.6485	0.0340	0.1557	3.60E-02
							3.08E+00

ANEXOS

Anexo 1. MAPA GEOREFERENCIAL - CIUDAD DE GUARANDA- ECUADOR



Anexo 2. REACTOR TIPO BATCH CON CIRCULACION CONTINUA



Anexo 3. RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS DE CROMATOGRAFÍA DEL ACEITE PARA CALCULAR LA VELOCIDAD DE REACCIÓN



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
LABORATORIO DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL

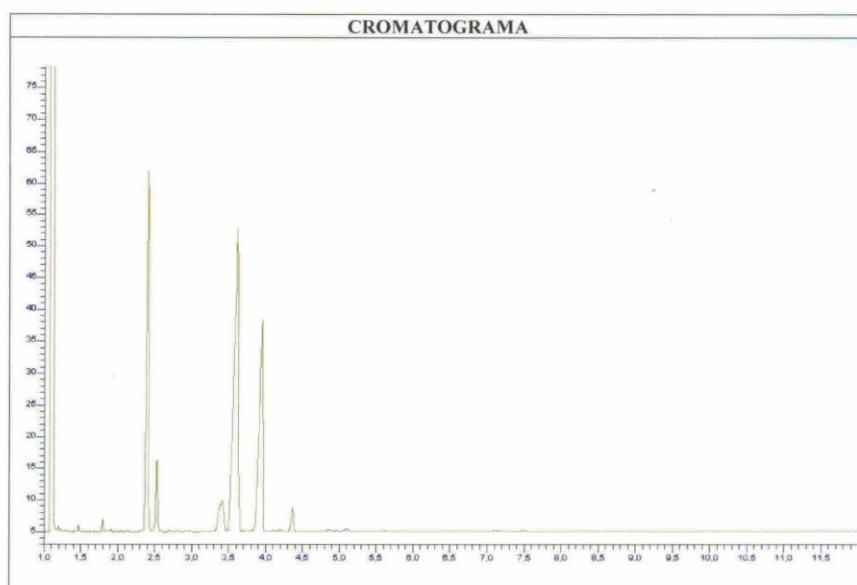
REPORTE DE ANÁLISIS LAI-15-30
OT. 2409



IDENTIFICACIÓN DE LA MUESTRA			
CLIENTE	Herminia Sanaguano		
MUESTRA	Aceite		
IDENTIFICACIÓN	Muestra a temperatura ambiente		
FECHA RECEPCIÓN	08-06-2015	FECHA DE ENTREGA DE RESULTADOS	17-06-2015
OBSERVACIONES	El laboratorio no se responsabiliza por la toma ni almacenamiento de la muestra antes de llegar a las instalaciones de la Institución		

RESULTADOS OBTENIDOS			
CONDICIONES DE TRABAJO	Temperatura (°C)		
	20		
	COMPONENTE	# de Carbonos	% Peso
RESULTADOS	Ac. Caproico	6:0	0.59
	Ac. Caprílico	8:0	0.01
	Ac. Cáprico	10:0	0.02
	Ac. Undecanoico	11:0	0.07
	Ac. Láurico	12:0	0.46
	Ac. Tridecanoico	13:0	0.17
	Ac. Mirístico	14:0	0.62
	Ac. Miristoleico	14:1	0.24
	Ac. Pentadecanoico	15:0	0.07
	Ac. Cis-10 Pentadecanoico	15:1	0.08
	Ac. Palmítico	16:0	22.80
	Ac. Palmitoleico	16:1	3.81
	Ac. Margarico	17:0	0.18
	Ac. Cis-10 Heptadecanoico	17:1	0.45
	Ac. Estearico	18:0	4.99
	Ac. Cis-9 Oleico	18:1	38.28
	Ac. Linoleaico	18:2	26.60
	Ac. Araquídico	20:0	1.08
	Ac. Cis-11 Eicosenoico	20:1	0.27
	Ac. Cis-11, 14 Eicosadienoico	20:2	0.99
	Ac. Behénico	22:0	0.06
	Ac. Tricosanoico	23:0	0.35



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
LABORATORIO DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL



	
Ing. Lucía Montenegro	Ing. Gabriela Pérez
Jefe de Laboratorio de Análisis Instrumental	Especialista en Técnicas de Análisis Químico

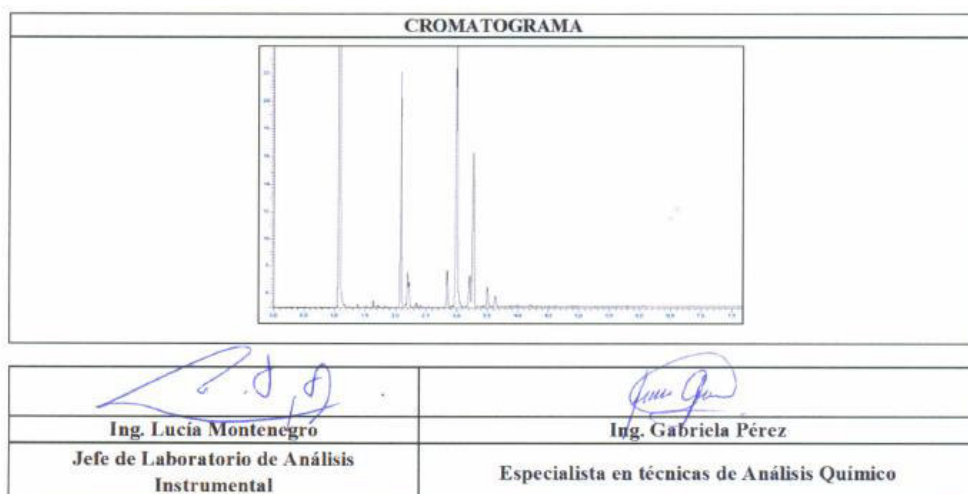
Anexo 4. RESULTADOS DE ANÁLISIS DE CROMATOGRAFÍA DE DOS MUESTRAS DEL BIODIESEL PARA CALCULAR LA VELOCIDAD DE REACCIÓN



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
LABORATORIO DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL

REPORTE DE ANÁLISIS LAI-16-02 (15-30)
OT. 2409

PARÁMETROS DE LA MUESTRA			
CLIENTE	Herminia Sanaguano		
MUESTRA	Biodiesel Muestra 2		
FECHA RECEPCIÓN	22/02/2016	FECHA DE ENTREGA DEL INFORME	01/03/2016
El laboratorio no se responsabiliza por la toma ni almacenamiento de la muestra antes de llegar a las instalaciones de la Institución			
CONDICIONES DE TRABAJO			
Temperatura (°C)	20	Norma de referencia	NTE INEN-ISO 5508
Columna empleada	HP-23 (cis/trans FAME); largo: 30 m; diámetro interno: 0.32 mm; grosor de film: 0.25 um		
RESULTADOS			
COMPOSICIÓN	COMPONENTE		Concentración (%)
	Hexanoato de metilo		0.48%
	Dodecanoato de metilo		0.20%
	Tetradecanoato de metilo		0.52%
	9-Tetradecanoato de metilo		0.16%
	Pentadecanoato de metilo		0.04%
	Hexadecano de metilo		22.64%
	delta-9-cis-Hexadecanoato de metilo		3.67%
	Heptadecanoato de metilo		0.11%
	cis-10 Heptadecanoato de metilo		0.05%
	Octadecanoato de metilo		4.81%
	trans-9-Octadecanoato de metilo		0.10%
	cis-9-Octadecanoato de metilo		38.05%
	Linoleato de metilo		26.57%
	Araquidato de metilo		0.19%
	Gamma linolenato de metilo		1.92%
	Cis-11 Eicosanoato de metilo		0.13%
	Linolenoato de metilo		0.30%
	Heneicosanoato de metilo		0.07%
OBSERVACIÓN	Se encuentran picos no identificados con tiempos de retención de 2.23; 2.35; 3.23 y 3.52 minutos		



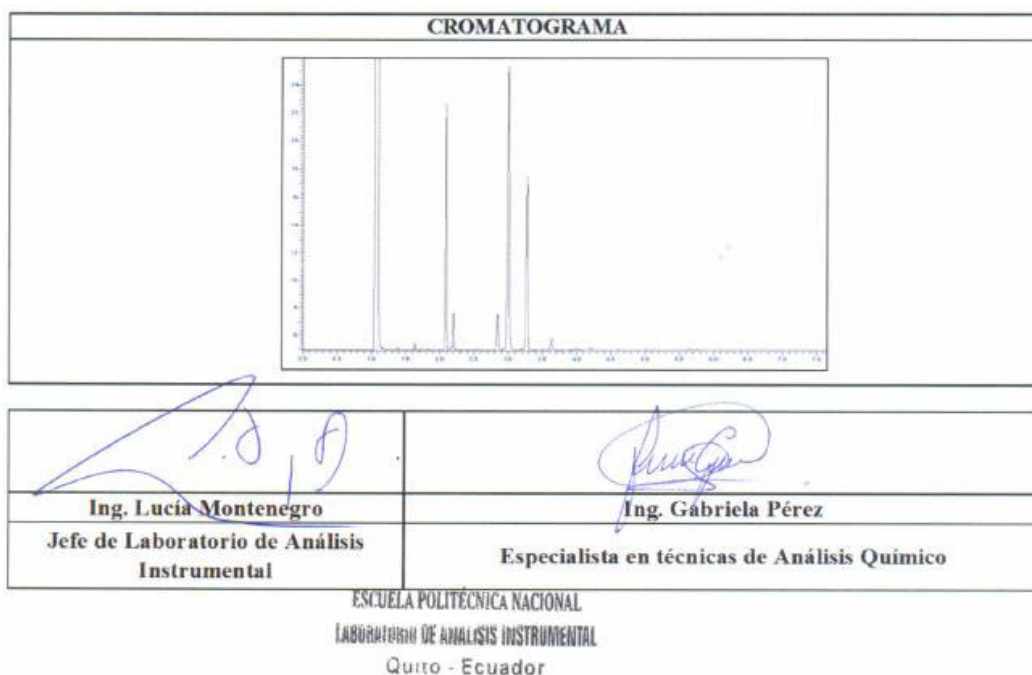
ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL
 LABORATORIO DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL
 Quito - Ecuador



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
LABORATORIO DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL

REPORTE DE ANÁLISIS LAI-16-02 (15-30)
 OT. 2409

PARÁMETROS DE LA MUESTRA			
CLIENTE	Herminia Sanaguano		
MUESTRA	Biodiesel LQ2		
FECHA RECEPCIÓN	22/02/2016	FECHA DE ENTREGA DEL INFORME	01/03/2016
OBSERVACIONES	El laboratorio no se responsabiliza por la toma ni almacenamiento de la muestra antes de llegar a las instalaciones de la Institución		
CONDICIONES DE TRABAJO			
Temperatura (°C)	20	Norma de referencia	NTE INEN-ISO 5508
Columna empleada	HP-23 (cis/trans FAME); largo: 30 m; diámetro interno: 0.32 mm; grosor de film: 0.25 um		
RESULTADOS			
COMPOSICIÓN	COMPONENTE		Concentración (%)
	Hexanoato de metilo		0.64%
	Dodecanoato de metilo		0.21%
	Tetradecanoato de metilo		0.52%
	9-Tetradecanoato de metilo		0.10%
	Pentadecanoato de metilo		0.05%
	Hexadecano de metilo		22.66%
	delta-9-cis-Hexadecanoato de metilo		3.72%
	Heptadecanoato de metilo		0.12%
	cis-10 Heptadecanoato de metilo		0.06%
	Octadecanoato de metilo		4.72%
	trans-9-Octadecanoato de metilo		0.10%
	cis-9-Octadecanoato de metilo		37.93%
	Linoleato de metilo		26.61%
	Araquidato de metilo		0.14%
	Gamma linolenato de metilo		1.93%
	Cis-11 Eicosanoato de metilo		0.13%
	Linolenoato de metilo		0.23%
	Heneicosanoato de metilo		0.07%
	Tricosanoato de metilo		0.08%



Anexo 5. RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO DE TRES MUESTRA DE BIODIESEL



UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
 DEPARTAMENTO DE PETRÓLEOS, ENERGÍA Y CONTAMINACIÓN



INFORME DE RESULTADOS
PETROLEO

Informe N° 16-12-02-P-1
 Fecha 2016-12-23

Referencia: OT-16-12-02-P

Atención: Dra. Herminia Sanaguano

Empresa: PARTICULAR

Dirección: Guaranda

Tipo de ensayos: Análisis Físicoquímicos

Tipo de muestra: BIODIESEL

Identificación de la muestra: MUESTRA C (6:1-1%)

Descripción de la Muestra: Sin descripción específica

Fecha de ingreso de la muestra: 2016-12-07

Código de muestra: OE-16-12-02-P-1

Fecha de realización de ensayos: 2016-12-09 a 2016-12-23

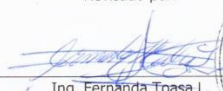
DETERMINACIÓN	UNIDADES	MÉTODO	RESULTADO
PUNTO DE INFLAMACIÓN*	°C	PNE/DPEC/P/ASTM D-92	185,1
RESIDUO CARBONOSO*	%p	PNE/DPEC/P/ASTM D-189	0,090
ÍNDICE DE CETANO CALCULADO*	-	PNE/DPEC/P/ASTM D-287	45
DENSIDAD API A 60°F*	°API	PNE/DPEC/P/ASTM D287	28,3
VISCOSIDAD CINEMÁTICA A 40°C*	cSt	PNE/DPEC/P/ASTM D-445	5,09

Nota.- Los ensayos marcados (*) no están incluidos en el alcance de acreditación del SAE

Observaciones: Formación de vapores sofocantes para el punto de inflamación. Generación de vapores no condensables en la destilación ASTM D-86, requerida para el Índice de Cetano.

Condiciones Ambientales.- Presión 544,1 mm Hg; Temperatura: 19,7 °C

Realizado por: VRT

Revisado por:

 Ing. Fernanda Toasa L.
 RESPONSABLE TÉCNICO

Aprobado por:

 Ing. Ghem Carvajal C.
 DIRECTOR DEL LAB. DEL DPEC



ADVERTENCIA: EL USUARIO DEBE EXIGIR EL ORIGINAL. EL DPEC NO SE RESPONSABILIZA POR DOCUMENTOS FOTOCOPIADOS.

Dirección: Enrique Ritter s/n y Bolivia

Teléfono: 2904794 / 2544631 ext. 26
QUITO - ECUADOR

E-mail: fig.secretaria.dpec@uce.edu.ec

MC2201-P01-6

Hoja 1 de 3



UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
 DEPARTAMENTO DE PETRÓLEOS, ENERGÍA Y CONTAMINACIÓN



INFORME DE RESULTADOS
PETROLEO

Informe N° 16-12-02-P-2
 Fecha 2016-12-23

Referencia: OT-16-12-02-P
Atención: Dra. Herminia Sanaguano
Empresa: PARTICULAR
Dirección: Guaranda
Tipo de ensayos: Análisis Fisicoquímicos
Tipo de muestra: BIODIESEL
Identificación de la muestra: MUESTRA A (9:1-0,5%)
Descripción de la Muestra: Sin descripción específica
Fecha de ingreso de la muestra: 2016-12-07
Código de muestra: OE-16-12-02-P-2
Fecha de realización de ensayos: 2016-12-09 a 2016-12-23

DETERMINACIÓN	UNIDADES	MÉTODO	RESULTADO
PUNTO DE INFLAMACIÓN*	°C	PNE/DPEC/P/ASTM D-92	181,2
ÍNDICE DE CETANO CALCULADO*	-	PNE/DPEC/P/ASTM D-287	45
DENSIDAD API A 60°F*	°API	PNE/DPEC/P/ASTM D287	27,9
VISCOSIDAD CINEMÁTICA A 40°C*	cSt	PNE/DPEC/P/ASTM D-445	5,33

Nota.- Los ensayos marcados (*) no están incluidos en el alcance de acreditación del SAE

Observaciones: Formación de vapores sofocantes para el punto de inflamación. Generación de vapores no condensables en la destilación ASTM D-86, requerida para el Índice de Cetano.

Condiciones Ambientales.- Presión 544,1 mm Hg; Temperatura: 19,7 °C

Realizado por: VRT

Revisado por:

Aprobado por:


 Ing. Fernanda Toasa L.
 RESPONSABLE TÉCNICO




 Ing. Ghem Carvajal C.
 DIRECTOR DEL LAB. DEL DPEC

ADVERTENCIA: EL USUARIO DEBE EXIGIR EL ORIGINAL. EL DPEC NO SE RESPONSABILIZA POR DOCUMENTOS FOTOCOPIADOS.

Dirección: Enrique Ritter s/n y Bolivia

Teléfono: 2904794 / 2544631 ext. 26
 QUITO - ECUADOR

E-mail: fiq.secretaria.dpec@uce.edu.ec

MC2201-P01-6

Hoja 2 de 3



UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
 DEPARTAMENTO DE PETRÓLEOS, ENERGÍA Y CONTAMINACIÓN



INFORME DE RESULTADOS
PETROLEO

Informe N° 16-12-02-P-3
 Fecha 2016-12-23

Referencia: OT-16-12-02-P
Atención: Dra. Herminia Sanaguano
Empresa: PARTICULAR
Dirección: Guaranda
Tipo de ensayos: Análisis Físicoquímicos
Tipo de muestra: BIODIESEL
Identificación de la muestra: MUESTRA B (9:1-1%)
Descripción de la Muestra: Sin descripción específica
Fecha de ingreso de la muestra: 2016-12-07
Código de muestra: OE-16-12-02-P-3
Fecha de realización de ensayos: 2016-12-09 a 2016-12-23

DETERMINACIÓN	UNIDADES	MÉTODO	RESULTADO
PUNTO DE INFLAMACIÓN*	°C	PNE/DPEC/P/ASTM D-92	183,2
ÍNDICE DE CETANO CALCULADO*	-	PNE/DPEC/P/ASTM D-287	46
DENSIDAD API A 60°F*	°API	PNE/DPEC/P/ASTM D287	28,5
VISCOSIDAD CINEMÁTICA A 40°C*	cSt	PNE/DPEC/P/ASTM D-445	4,75

Nota.- Los ensayos marcados (*) no están incluidos en el alcance de acreditación del SAE

Observaciones: Formación de vapores sofocantes para el punto de inflamación. Generación de vapores no condensables en la destilación ASTM D-86, requerida para el Índice de Cetano.

Condiciones Ambientales.- Presión 544,1 mm Hg; Temperatura: 19,7 °C

Realizado por: VRT

Revisado por:

Aprobado por:

Ing. Fernanda Toasa L.
 RESPONSABLE TÉCNICO



Ing. Ghem Carvajal C.
 DIRECTOR DEL LAB. DEL DPEC

ADVERTENCIA: EL USUARIO DEBE EXIGIR EL ORIGINAL. EL DPEC NO SE RESPONSABILIZA POR DOCUMENTOS FOTOCOPIADOS.

Dirección: Enrique Ritter s/n y Bolivia

Teléfono: 2904794 / 2544631 ext. 26
 QUITO - ECUADOR

E-mail: fig.secretaria.dpec@uce.edu.ec

MC2201-P01-6

Hoja 3 de 3

Anexo 6. FOTOS SOBRE LA OBTENCIÓN DEL BIODIESEL



Foto 1. Recolección del aceite de fritura



Foto 2. Almacenamiento del aceite de fritura



Foto 3. Medición de la densidad del aceite de fritura



Foto 4. Medición de la acidez del aceite de fritura



Foto 5. Pruebas de obtención de Biodiesel en el Reactor batch con circulación continua

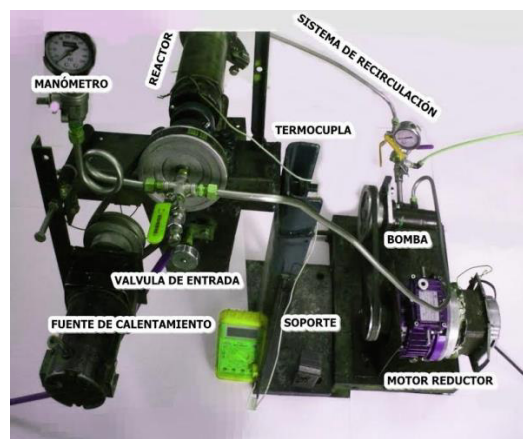


Foto 6. Partes del Reactor batch con circulación continua



Foto 7. Separación de la glicerina del Biodiesel



Foto 8. Medición de la densidad del Biodiesel



Foto 9. Prueba de la lámina de cobre

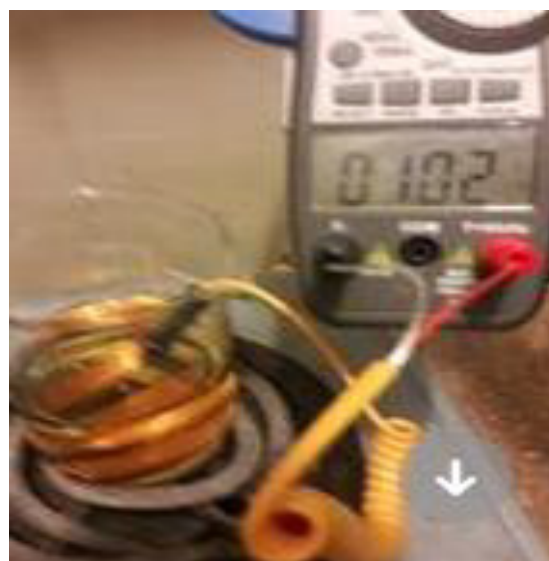


Foto 10. Determinación de la corrosión a la lámina de cobre del Biodiesel

Anexo 7

APÉNDICE B. TABLA t

Las probabilidades, alfa, de cola derecha (o izquierda por la simetría) se encuentran en la hilera que encabeza la tabla. En el cuerpo de la tabla se encuentran los valores críticos correspondientes que se comparan con la prueba estadística.

g.l/prob	0,4	0,25	0,1	0,05	0,025	0,01	0,005	0,0005
1	0,325	1,000	3,078	6,314	12,706	31,821	63,657	636,619
2	0,289	0,816	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	31,599
3	0,277	0,765	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	12,924
4	0,271	0,741	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	8,610
5	0,267	0,727	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	6,869
6	0,265	0,718	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	5,959
7	0,263	0,711	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	5,408
8	0,262	0,706	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	5,041
9	0,261	0,703	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	4,781
10	0,260	0,700	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	4,587
11	0,260	0,697	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	4,437
12	0,259	0,695	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	4,318
13	0,259	0,694	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	4,221
14	0,258	0,692	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	4,141
15	0,258	0,691	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	4,073
16	0,258	0,690	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	4,015
17	0,257	0,689	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,965
18	0,257	0,688	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,922
19	0,257	0,688	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,883
20	0,257	0,687	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,850
21	0,257	0,686	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,819
22	0,256	0,686	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,792
23	0,256	0,685	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,768
24	0,256	0,685	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,745
25	0,256	0,684	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,725
26	0,256	0,684	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,707
27	0,256	0,684	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,690
28	0,256	0,683	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,674
29	0,256	0,683	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,659
30	0,256	0,683	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,646
40	0,255	0,681	1,303	1,684	2,021	2,423	2,704	3,551
60	0,255	0,679	1,296	1,671	2,000	2,390	2,660	3,460
120	0,254	0,677	1,289	1,658	1,980	2,358	2,617	3,373
inf	0,253	0,674	1,282	1,645	1,960	2,326	2,576	3,291
	0,4	0,25	0,1	0,05	0,025	0,01	0,005	0,0005